

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 233

THÈSE

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND II
(U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles à Dominante Recherche)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Anne Marie GAVAILX

CROSS RELAXATION RESONNANTE D'IONS $3d^n$ DANS L'ALUMINE

SOUTENUE LE 11 JANVIER 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. K.W.H. STEVENS.....Président d'Honneur

M. G. RAOULT Président

M. C.A. BATES

M. R. BUISSON

M. J. THOMAS

Mme A.M. VASSON

} Examineurs

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 233

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND II

(U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles à Dominante Recherche)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Anne Marie GAVAIX

CROSS RELAXATION RESONNANTE D'IONS $3d^n$ DANS L'ALUMINE

SOUTENUE LE 11 JANVIER 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. K.W.H. STEVENS.....Président d'Honneur

M. G. RAOULT Président

M. C.A. BATES

M. R. BUISSON

M. J. THOMAS

Mme A.M. VASSON

} Examineurs



UNIVERSITE DE CLERMONT

U.E.R. de Sciences Exactes et Naturelles

ADMINISTRATEUR PROVISoire DE L'UNIVERSITE : M. RAMBAUD René

DIRECTEUR (*Recherche*) : M. ROCHE Guy

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie Organique
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie Organique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mle BERTHET Ginette	Physique Electronique
M. LOISEAU Jean	Biologie et Physiologie Végétales
M. COMBE René	Physique du Solide et Cristallographie
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALARD André	Chimie Physique
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. VINCENT Pierre	Volcanologie
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Biologie et Physiologie Végétales
M. JOYON Louis	Biologie IUT Clermont
M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. ISABELLE Didier	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SOULAGE René	Géophysique
M. LEMAIRE Jacques	Chimie Physique
M. ACCARY André	Métallurgie - CUST
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. MARTINET Pierre	Chimie Organique
M. ACKERMANN Patrick	Electronique Automatique CUST
M. COURDUROUX Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée CUST
M. THOMAS Jean	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. LEVY Philippe	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle DUCHER Suzanne	Chimie Organique
M. BATHIER Marcel	Physique du Solide et Cristallographie
M. CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. ROCHE Jean	Physique IUT Clermont
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. DRAGESCO Jean	Biologie Animale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. GRAIN Jean	Zoologie et Biologie Cellulaire
M. PRORIOI Joseph	Physique IUT Montluçon
M. ROCHE Guy	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. TEMPIER Paul	Géologie
M. DUFAURE Jean-Pierre	Cytophysiologie
M. FANGUIN René	Physique IUT Clermont
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie Minérale
M. NIGOND Jacques	Agronomie IUT Clermont
M. VELLE Georges	Psychophysiology
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. DURAND Roger	Biochimie CUST

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Comparée et endocrinologie
M. FONDEVILLE Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique du Solide et Cristallographie
M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie CUST
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles CUST
M. IMBAUD Jean-Pierre	Physique Electronique
M. MERCIER Michel	Physique IUT Montluçon
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. GRAMAIN Jean-Claude	Chimie et Biochimie des Substances Nat.
M. DUCATEAU Charles	Mathématiques Appliquées IUT Clermont
M. HADDAD Labib	Mathématiques Pures
M. IRIGARAY Jean-Léon	Physique IUT Clermont
M. BREGLIANO Jean-Claude	Génétique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique CUST
M. HUGON Lionel	Physique IUT Montluçon
M. KORNPORBST Jacques	Géologie
M. LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M. QUERROU Michel	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SCHNEIDER Michel	Informatique CUST
M. YOUNES Antoine	Biochimie IUT Clermont
M. RODDIER Pierre	Mathématiques Pures CUST
M. CHEVALIER Raymond	Physique
M. MOREL Jean-Pierre	Chimie Physique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COFFI-NKETSIA Barben	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Georges	Informatique CUST

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Radioélectricité et Théorie du Solide de l'Université de Clermont-Ferrand.

Que Monsieur le Professeur G. RAOULT veuille bien trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie dans son Laboratoire et pour toute son aide et ses encouragements au cours de cette recherche.

Je prie Monsieur le Professeur K.W.H. STEVENS d'accepter mes respectueux remerciements pour avoir bien voulu examiner et juger ce mémoire et pour l'honneur qu'il m'a fait de participer au jury malgré ses nombreux engagements.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. BUISSON pour ses suggestions et remarques éclairées et pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur C.A. BATES pour l'intérêt qu'il a initialement porté à cette étude, puis pour sa collaboration étroite et son aide précieuse depuis plusieurs années.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. THOMAS qui m'a initiée à la mécanique quantique et a accepté de prendre part au jury.

Que Madame A.M. VASSON trouve ici ma chaleureuse gratitude pour les directives, les conseils et l'aide constante qu'elle n'a cessé de me prodiguer pendant toute la durée de ce travail.

Ces recherches ont également été faites en collaboration avec Monsieur P. STEGGLES. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour les fructueux échanges que nous avons eus.

Je ne saurais oublier l'aide quotidienne de Monsieur A. VASSON à qui j'adresse mes vifs remerciements pour son efficace et polyvalente participation.

Je remercie Monsieur G. PUYSTIENS, chargé du liquéfacteur, qui m'a fourni l'hélium liquide nécessaire à mes manipulations et qui m'a apporté une aide matérielle très appréciée.

Ma reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur K.J. STANDLEY et à Madame A.M. DE GOER qui ont aimablement donné des échantillons pour compléter ces études.

A mes camarades de Laboratoire, je renouvelle ma sympathie pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Enfin, j'ai le plaisir de remercier Mesdames N. ROUGANNE et C. MASCLAUX qui ont bien voulu se charger de la frappe de ce mémoire et les personnes qui ont contribué à sa réalisation matérielle.

Sommaire

	Pages
INTRODUCTION	1
CONDITIONS EXPERIMENTALES	5
PREMIERE PARTIE : ETUDE DE L'ION DE REFERENCE Cr^{3+} DANS LE RUBIS PUR	7
Introduction	9
Chapitre I-1 : Rappels sur l'ion Cr^{3+} dans l'alumine	11
Chapitre I-2 : Relaxation de l'ion Cr^{3+} dans le rubis pur	21
Conclusion	31
DEUXIEME PARTIE : MISE EN EVIDENCE DE LA CROSS RELAXATION RESONNANTE :	
DETECTION D'IONS PAR CROSS RELAXATION	33
Introduction	35
Chapitre II-1 : Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Fe^{3+}	37
Chapitre II-2 : Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Fe^{2+} , de Fe^{3+} avec Fe^{2+} : détection de l'ion Fe^{2+}	45
Chapitre II-3 : Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec V^{3+}	57
Chapitre II-4 : Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec V^{4+}	63
Chapitre II-5 : Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Ni^{3+} et de Cr^{3+} avec Ni^{2+}	69
Conclusion	77

	Pages
TROISIEME PARTIE : CROSS RELAXATION MULTI-SPINS ET CROSS RELAXATION RESONNANTE AVEC UNE FREQUENCE DIFFERENTE DE CELLE DE LA TRANSITION ETUDIEE	79
Introduction	81
Chapitre III-1 : Cross relaxation multi-spins	83
Chapitre III-2 : Cross relaxation résonnante avec une fréquence différente de celle de la transition étudiée	101
Conclusion	125
QUATRIEME PARTIE : DETERMINATION DE SEPARATIONS DE NIVEAUX D'ENERGIE EN CHAMP NUL PAR CROSS RELAXATION RESONNANTE	127
Introduction	129
Chapitre IV-1 : Détermination de D pour l'ion Fe^{2+}	131
Chapitre IV-2 : Détermination de D pour l'ion V^{3+}	141
Chapitre IV-3 : Etudes complémentaires pour l'ion Fe^{2+}	153
Conclusion	163
CINQUIEME PARTIE : MECANISMES DE CROSS RELAXATION RESONNANTE	165
Introduction	167
Chapitre V-1 : Interaction avec le champ électrique quadrupolaire	169
Chapitre V-2 : Echange de phonon virtuel	199
Conclusion	213
CONCLUSION	215
BIBLIOGRAPHIE	219
ANNEXE	A 1
Annexe A III-1 : Cross relaxation multi-spins	A 3
Annexe A III-2 : Cross relaxation résonnante avec une fréquence différente de celle de la transition étudiée	A 5

Introduction

Les mécanismes de relaxation spin-réseau, en RPE, paraissent actuellement bien connus. Mais l'accord entre la théorie et l'expérience est en général peu satisfaisant. Ceci est souvent dû à la présence d'impuretés dans les échantillons.

Quelques études de la relaxation d'un système d'ions dans un cristal, contenant simultanément un deuxième système d'ions relaxant vite, avaient été faites il y a un certain nombre d'années Feher et al (1), Larson et al (2), Zverev et al (3), Nisida (4) pour réduire artificiellement le temps de relaxation de l'ion plus faiblement couplé au réseau. Mais l'interprétation des résultats expérimentaux a posé des problèmes. Plus récemment, un travail préliminaire sur la relaxation de Cr^{3+} dans des rubis dopés a été effectué au laboratoire (Duclaux (5)).

La présence d'impuretés supplémentaires relaxant vite entraîne des phénomènes de cross relaxation résonnante (CRR) et de cross relaxation non résonnante (CRN). L'expression, CRR, décrit un processus ayant lieu quand les fréquences de résonance de l'ion considéré et d'un ion impureté sont égales. Les effets, dus à la CRN, peuvent être observés même s'il n'y a pas de relation particulière entre les fréquences de transition des deux ions. Ils se traduisent par une réduction générale du temps de relaxation de l'ion le plus faiblement couplé au réseau. Dans cet exposé, nous étudions la cross relaxation résonnante.

Ce travail constitue une partie des recherches résultantes de la collaboration entre l'équipe "RPE et Temps de Relaxation" et des chercheurs du Département de Physique de l'Université de Nottingham.

Nous montrons tout d'abord, qu'il est possible de détecter facilement par CRR des ions ne pouvant l'être par la technique de RPE classique ou donnant des raies d'intensité très faible. Un ion faiblement couplé au réseau, choisi comme ion de référence, est introduit dans le cristal en même temps que l'ion à étudier. Les courbes représentant le temps de relaxation en fonction de l'angle entre l'axe du cristal et le champ magnétique, obtenues pour cet ion de référence, montrent des minimums, dus à la CRR, aux croisements des raies de résonance des deux ions en présence. La mise en évidence de tels minimums constitue la détection d'ions plus fortement couplés au réseau que ne l'est l'ion de référence.

Dans la première partie, nous présentons les résultats nécessaires relatifs à l'ion de référence choisi dans le cristal considéré : il s'agit de l'ion Cr^{3+} dans l'alumine. Avant de rechercher les effets dus à la cross relaxation avec des impuretés, il faut bien connaître le comportement de l'ion Cr^{3+} seul dans les rubis purs. Les extremums attribuables à la cross relaxation harmonique à deux et trois spins sont identifiés et les courbes expérimentales sont comparées à celles obtenues à partir de la théorie de Donoho (6).

La CRR de Cr^{3+} avec différents ions du groupe du fer est mise en évidence dans la seconde partie. Le cas de l'ion Fe^{3+} , souvent présent dans les rubis, est examiné tout d'abord. Puis nous montrons la première détection de l'ion Fe^{2+} , en RPE, par notre méthode de cross relaxation. La CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} , V^{4+} , Ni^{3+} et Ni^{2+} est ensuite examinée. Dans cette partie, nous considérons seulement la CRR dans les conditions où la fréquence de la transition étudiée pour l'ion de référence est égale à la fréquence de l'ion en interaction.

Sur les courbes représentant la variation angulaire du temps de relaxation de Cr^{3+} , la présence des minimums, non attribuables à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} à deux ou à trois spins et à la CRR avec les ions introduits dans les rubis dopés, nous a conduit à considérer d'autres possibilités de cross relaxation. Dans la troisième partie, nous envisageons

la cross relaxation multi-spins à l'intérieur du système de l'ion Cr^{3+} , harmonique ou non, mettant en jeu jusqu'à cinq spins et la CRR de Ni^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , V^{3+} et V^{4+} avec une fréquence de Cr^{3+} différente de celle de la transition étudiée. Ces diverses catégories de cross relaxation ne sont pas mentionnées dans les deux premières parties pour la clarté des résultats. Leur étude conduit à reprendre certaines courbes représentant les variations angulaires du temps de relaxation de Cr^{3+} dans les rubis purs et dopés. Il en est ainsi pour les figures III - 1 et III - 30 de la troisième partie. Les autres figures de ce type sont données en annexe (figures A III - 1 à A III - 5 et A III - 6 à A III - 10). Une recherche de tous les processus de CRR de Ni^{3+} et de Ni^{2+} , avec une fréquence de Cr^{3+} différente de celle de la transition étudiée est faite. Les résultats relatifs à une transition de Cr^{3+} et à quelques mécanismes correspondant à des effets très marqués pour d'autres transitions de Cr^{3+} sont présentés dans la troisième partie. Le complément est donné dans l'annexe.

Dans la quatrième partie, nous montrons qu'il est possible de déterminer des séparations de quelques cm^{-1} entre des niveaux d'énergie d'un ion à partir des lois en température du temps de relaxation d'un autre ion dans les conditions de CRR. Les valeurs des écartements en champ nul de Fe^{2+} et de V^{3+} dans Al_2O_3 sont ainsi obtenues. Mais cette méthode n'est pas nécessairement limitée à des ions très couplés au réseau. On peut déterminer la distance en champ nul entre le niveau le plus bas et deux niveaux excités, intervenant dans la CRR, pour un ion relaxant plus rapidement que l'ion choisi comme référence si le couplage entre les deux systèmes d'ions est suffisant et si les minimums dus à la CRR sont bien définis.

La dernière partie est relative aux mécanismes de CRR. De nombreux cas de CRR ont été mis en évidence. Certains, par exemple la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} , peuvent être interprétés par interaction magnétique dipôle-dipôle. Mais la CRR de Cr^{3+} avec un ion non-Kramers tel que Fe^{2+} ne peut être expliquée de cette manière. Un mécanisme, non envisagé jusqu'ici, l'interaction avec le champ électrique quadrupolaire intervient. Il est différent de l'interaction électrique quadrupôle-quadrupôle. La théorie de ce nouveau mécanisme est développée dans le cas où l'ion de référence est Cr^{3+} . Une comparaison du temps de cross relaxation calculé avec celui mesuré est faite pour la CRR avec Fe^{2+} . Un autre mécanisme possible est l'échange de phonon virtuel. Il est aussi étudié.

Conditions expérimentales

Les rubis sont fabriqués au laboratoire par la méthode classique de Verneuil à partir d'un mélange homogène de poudre d'oxyde d'aluminium très pure et de poudre d'oxyde de chrome convenablement dosées. Pour les rubis dopés, les impuretés sont introduites à l'état d'oxyde dans les poudres.

Les concentrations dans les échantillons ont été évaluées par différentes méthodes. Nous avons déterminé, par RPE, les teneurs en ions Cr^{3+} et Fe^{3+} . Les résultats sont donnés en nombre d'ions par rapport au nombre d'ions Al^{3+} .

Pour la mesure des temps de relaxation, nous utilisons la méthode de saturation par impulsions. L'appareillage a déjà été décrit (Duclaux (5)). La largeur des impulsions de saturation varie entre 1 et 100 ms suivant l'ordre de grandeur des temps de relaxation à déterminer. Le plus souvent, des impulsions de 10 ms sont utilisées. Mais nous avons vérifié, que dans la plupart des cas, la largeur de l'impulsion ne modifie pas la valeur du temps de relaxation.

Les mesures sont en général effectuées à la fréquence fixe de 9,3 GHz et aux températures de l'hélium liquide. Dans certains cas, pour trancher entre plusieurs interprétations des phénomènes, des expériences complémentaires sont faites pour d'autres valeurs de la fréquence entre 8,64 et 11,47 GHz.

La constante de temps est déterminée en retraçant avec une échelle semi-logarithmique le signal de relaxation. S'il s'agit d'une exponentielle unique, la constante de temps est l'inverse de la pente de la droite ainsi obtenue. Sinon, nous recherchons l'inverse de la pente de la courbe en fin de relaxation. Si le signal est la somme de deux exponentielles, un temps plus court peut être mesuré à partir du début de la courbe.

Dans ce travail, les courbes représentent les variations de la constante de temps la plus longue en fonction de l'angle entre la direction du champ magnétique statique et l'axe du cristal (première, deuxième et troisième partie) ou de la température T (quatrième partie). Elles sont données avec deux points expérimentaux qui correspondent à deux séries de mesures.

Le cristal est fixe, et la variation de l'orientation s'effectue par la rotation de l'électroaimant. Le champ magnétique tourne dans un plan contenant l'axe du cristal. Pour chaque angle, la valeur du champ magnétique est ajustée de manière à ce qu'elle soit dans les conditions de résonance pour la transition étudiée.

Nous faisons varier la température T entre 4,2 et 1,3 K en utilisant un dispositif de pompage sur l'hélium liquide. Les valeurs de T sont en moyenne obtenues à 0,02 K près.

La détermination de la précision sur la mesure des temps de relaxation est très difficile, en raison de nombreuses sources d'erreurs expérimentales. Pour cette méthode de mesure, les valeurs des constantes de temps sont données en général, dans la littérature, à 10% près. Nous avons une précision très nettement supérieure à 10% quand la courbe de réapparition du signal se présente suivant une seule exponentielle et lorsque l'intensité de la raie n'est pas trop faible.

Première Partie

ETUDE DE L'ION DE REFERENCE Cr^{3+}
DANS LE RUBIS PUR

INTRODUCTION

L'ion Cr^{3+} est l'ion ayant été le plus étudié dans l'alumine. Il possède un temps de relaxation relativement long, de quelques centaines de millisecondes, aux températures de l'hélium liquide. Il se présente comme le meilleur candidat pour être choisi comme ion de référence dans notre étude de cross relaxation. Nous appelons, T_{1m} , la constante de temps la plus longue mesurée pour cet ion.

Nous allons tout d'abord rappeler brièvement les travaux antérieurs très nombreux effectués sur l'ion Cr^{3+} dans les rubis (chapitre I-1). Il est nécessaire de compléter son étude dans les conditions où il sera utilisé, en particulier de connaître les courbes donnant T_{1m} en fonction de l'orientation dans nos rubis purs et de déterminer les concentrations en ions Cr^{3+} convenables, pour permettre notre recherche de CRR avant d'entreprendre celle-ci. Dans le chapitre I-2, nous présentons donc les variations angulaires de T_{1m} dans les rubis fabriqués au laboratoire par la méthode de Verneuil. Nous les désignons par rubis Ve. Une comparaison est faite avec des échantillons obtenus en phase vapeur, appelés rubis VP.

CHAPITRE I - 1

RAPPELS SUR L'ION Cr^{3+} DANS L'ALUMINE

Le rubis est un monocristal d'alumine Al_2O_3 dans lequel quelques ions Al^{3+} sont remplacés par des ions Cr^{3+} . Un ion Al^{3+} est entouré d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène (7) (5). Il est dans un champ cristallin octaédrique auquel s'ajoute une faible composante à symétrie trigonale. Dans ce travail, les sites sont équivalents du point de vue magnétique.

I - RPE DE L'ION Cr^{3+}

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur la RPE de l'ion Cr^{3+} dans le corindon.

1 - Etat fondamental

L'ion libre Cr^{3+} , de configuration $3d^3$, a un état fondamental ^4F avec un moment cinétique de spin $S = \frac{3}{2}$ et un moment cinétique orbital $L = 3$. Il possède ainsi un niveau d'énergie 4 x 7 fois dégénéré.

Le champ cristallin octaédrique lève partiellement la dégénérescence orbitale donnant un singulet $^4\text{F}(\text{A}_2)$ et deux états excités $^4\text{F}(\text{T}_2)$ et $^4\text{F}(\text{T}_1)$

situés plus haut en énergie à des distances grandes par rapport au couplage spin-orbite.

2 - Hamiltonien de spin

Le niveau ${}^4F(A_2)$, d'énergie minimale, quadruplement dégénéré en spin est décomposé par le couplage spin-orbite et le champ trigonal en deux doublets de Kramers, $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ (le plus bas) et $|\pm \frac{1}{2}\rangle$, distants de $2D$.

L'interaction avec le champ magnétique statique H appliqué, considéré comme une perturbation, lève totalement la dégénérescence de spin (figure I-1).

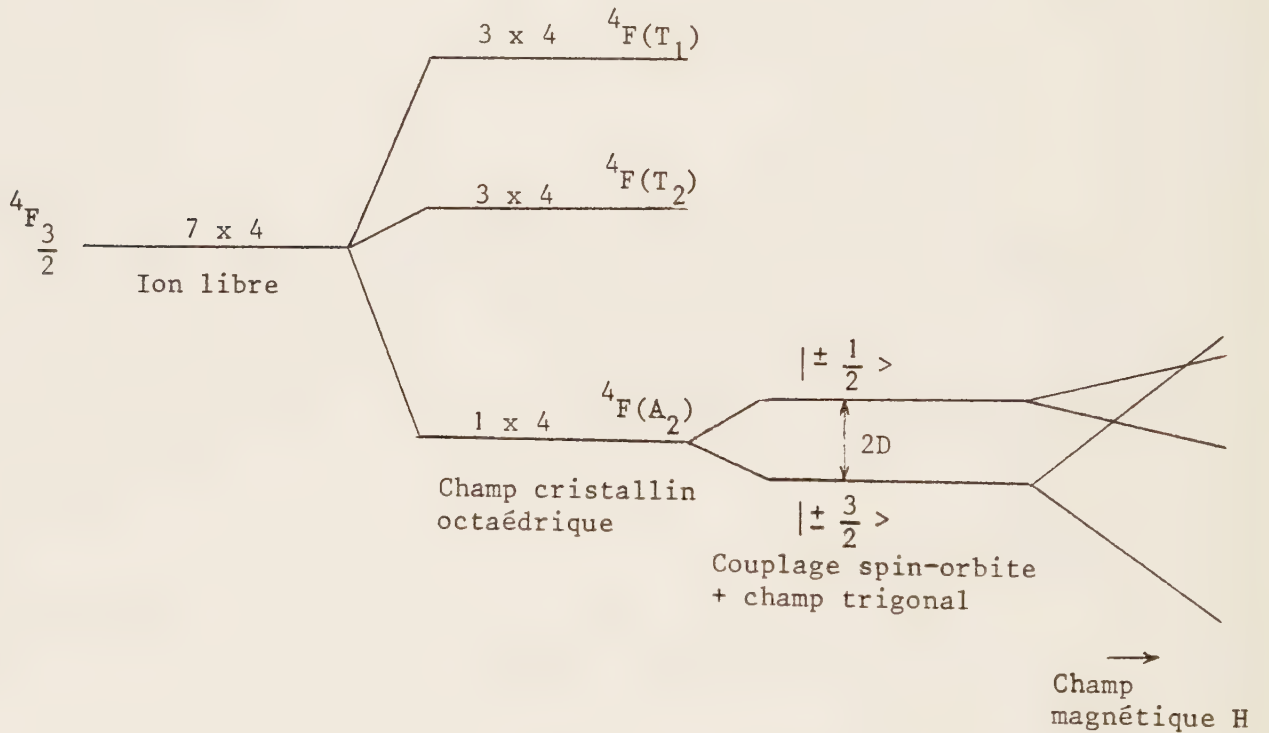


Figure I-1

L'axe de quantification Oz étant pris parallèlement à l'axe du cristal, l'hamiltonien de spin de l'ion Cr^{3+} s'écrit :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D' (S_z^2 - S(S+1)/3) \quad (I-1)$$

$$\begin{aligned}
g_{//} &= 1,9840 \pm 0,0006 , \\
g_{\perp} &= 1,9867 \pm 0,0006 , \\
2D' &= -0,3831 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1} \quad (8) .
\end{aligned}$$

Ces paramètres sont pratiquement indépendants de la température.

3 - Niveaux d'énergie

Soit χ l'angle entre l'axe du cristal et la direction du champ magnétique. Les valeurs propres et les vecteurs propres de $\mathcal{H}$ ont été calculés pour différentes valeurs du champ magnétique et de l'orientation (9) (10).

La figure I-2 représente les niveaux d'énergie, pour $\chi = 20^\circ$, avec la notation utilisée. Nous les désignons 1, 2, 3, 4. Le numéro 1 correspond au niveau d'énergie maximale pour toutes les valeurs du champ magnétique, le numéro 2 lui est immédiatement inférieur ...

Nous appelons les transitions par les numéros des deux niveaux entre lesquels elles ont lieu. Mais pour certaines orientations, il existe deux raies 1-3 et deux raies 2-3 obtenues pour deux valeurs du champ magnétique. Nous les désignons 1-3 champ faible ou $(1-3)_1$, 1-3 champ fort ou $(1-3)_2$, 2-3 champ faible ou $(2-3)_1$ et 2-3 champ fort ou $(2-3)_2$.

4 - Diagramme des raies

Nous avons tracé la courbe du champ de résonance H en fonction de l'orientation à 9,3 GHz. Elle est donnée sur la figure I-3.

II - TEMPS DE RELAXATION DE L'ION Cr^{3+}

Le temps de relaxation spin-réseau, T_1 , de l'ion Cr^{3+} dans l'alumine a fait objet d'un grand nombre d'études.

Donoho a établi une théorie permettant de calculer T_1 , à un coefficient multiplicatif près, dans le cas de rubis purs faiblement concentrés.

Des études sur le comportement différent de rubis fabriqués par la méthode classique de Verneuil et en phase vapeur ont été effectuées par différents auteurs.

Mais quels que soient les échantillons de rubis purs considérés, les effets de cross relaxation harmonique interviennent dans la valeur de T_1 pour certaines orientations.

De plus, pour les rubis dopés avec une impureté relaxant rapidement, T_1 est modifié par la cross relaxation entre les deux systèmes de spins.

1 - Théorie de Donoho (6) : dépendance angulaire calculée du temps

de relaxation

Aux basses températures et pour de faibles concentrations en ions Cr^{3+} dans l'alumine, la relaxation spin-réseau s'effectue par le processus à un phonon de Kronig (11) et Van Vleck (12).

Donoho a calculé dans ces conditions les temps de relaxation spin-réseau de l'ion Cr^{3+} dans l'alumine.

Avec les notations habituelles, l'hamiltonien d'interaction spin-réseau peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{SL}} = \sum_{ij} D_{ij} S_i S_j,$$

D étant une fonction linéaire des déformations :

$$D_{ij} = \sum_{ijkl} G_{ijkl} e_{kl}.$$

Les valeurs des composantes du tenseur G ont été déterminées

Cr^{3+}
 $\chi = 20^\circ$

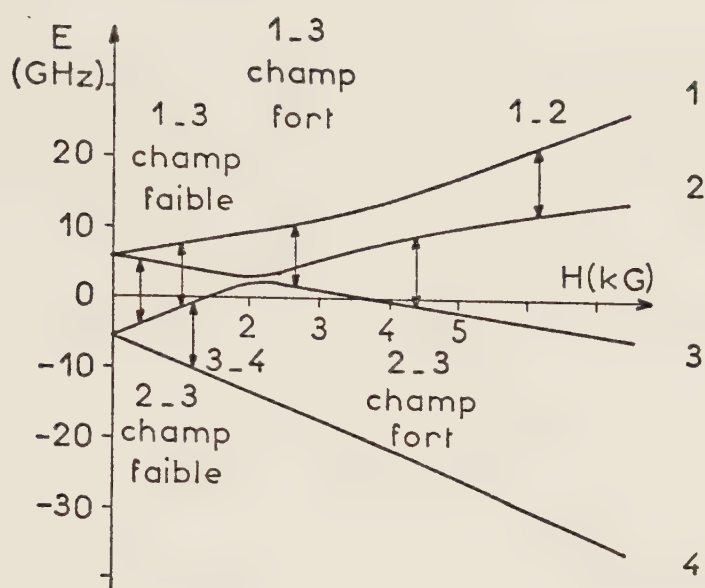


Figure I.2

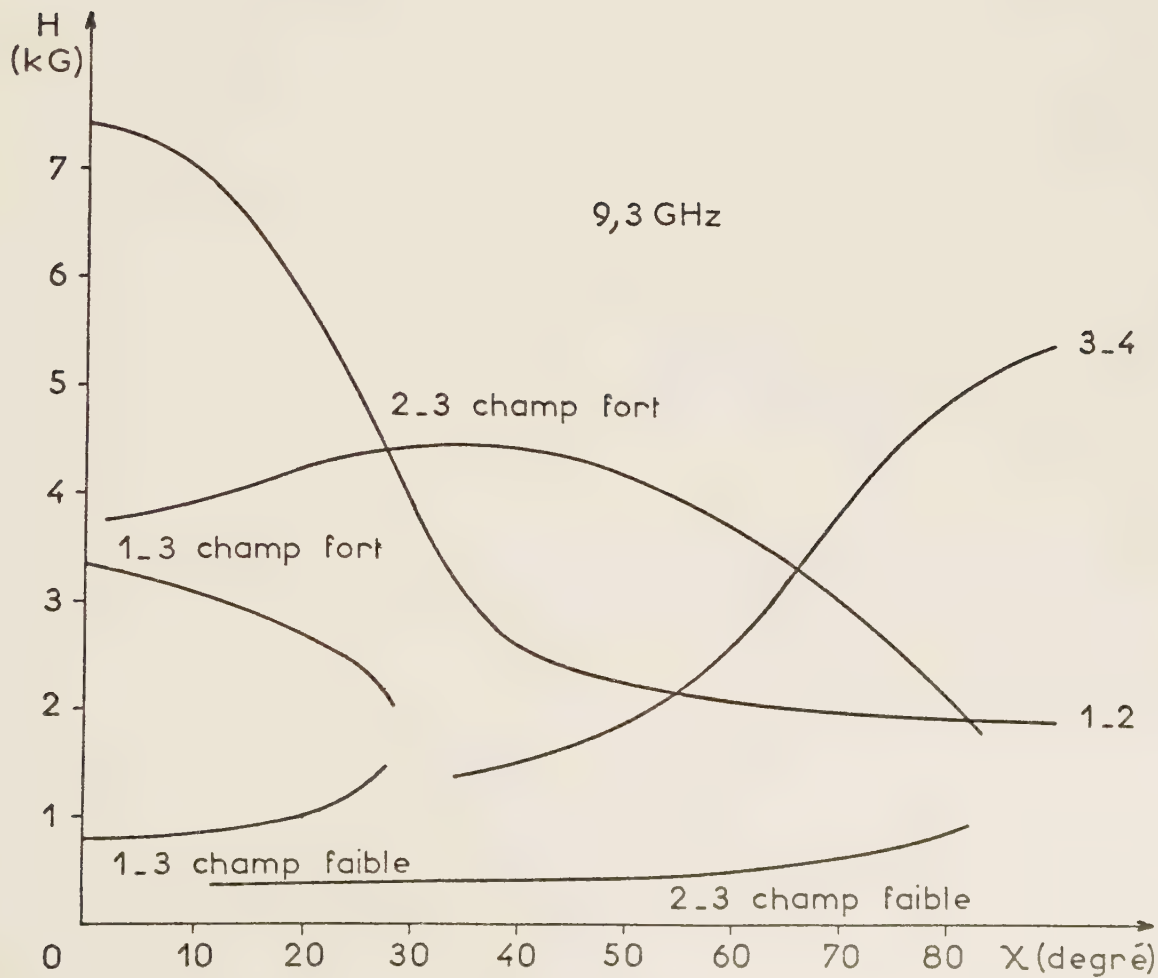


Figure I.3

expérimentalement à partir de mesures de contraintes statiques (13).

En utilisant ces résultats et en admettant que les deux sites d'ions Cr^{3+} sont également peuplés, Donoho a calculé les probabilités de transitions induites par les phonons entre les différents niveaux d'énergie de Cr^{3+} pour le processus direct.

Les équations d'évolution des populations pour les quatre niveaux de l'ion Cr^{3+} sont :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^4 (W_{ji} n_j - W_{ij} n_i)$$

avec $i = 1, 2, 3$ ou 4 , n_i étant la population du niveau $|i\rangle$ et W_{ij} la probabilité par unité de temps pour qu'un ion passe de l'état $|i\rangle$ à l'état $|j\rangle$.

Un tel système d'équations possède en général trois constantes de temps indépendantes et admet une solution de la forme :

$$S = \frac{n_i - n_j}{n_{i_0} - n_{j_0}} = 1 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (I - 2)$$

où $n_i - n_j$ est la valeur instantanée de la différence de population entre les niveaux $|i\rangle$ et $|j\rangle$ entre lesquels est observée la résonance et $n_{i_0} - n_{j_0}$ sa valeur à l'équilibre thermique.

Donoho a calculé numériquement les constantes de temps τ_1 , τ_2 et τ_3 et les amplitudes A_1 , A_2 et A_3 en fonction de l'angle entre le champ magnétique statique appliqué et l'axe du cristal pour chacune des transitions de Cr^{3+} , à 9,3 GHz et 4,2 K.

La dépendance angulaire importante des temps de relaxation qu'il obtient est une conséquence de la variation des mélanges d'état avec l'orientation.

2 - Résultats expérimentaux

Nous ne rapportons pas ici les nombreuses expériences relatives à l'influence de la concentration et de la température sur le temps

de relaxation de Cr^{3+} , dans les rubis fabriqués par la méthode de Verneuil, publiées entre les années 1955 et 1968. La plupart d'entre elles ont déjà été citées (Duclaux (5)). Un travail théorique et expérimental plus récent a été effectué par Peskovatskii (14). Nous rappelons seulement, dans le paragraphe suivant, les études comparatives faites dans les rubis fabriqués par la méthode de Verneuil et dans ceux obtenus en phase vapeur.

3 - Rubis purs Ve et VP : résultats obtenus antérieurement

Standley et Vaughan (15) (16) (17) ont mesuré le temps de relaxation T_1 par la méthode de saturation par impulsions, à 9,3 GHz et aux températures de l'hélium liquide, sur un grand nombre d'échantillons de rubis fabriqués par la méthode de Verneuil (Ve) et en phase vapeur (VP).

Pour la transition 1-3 champ fort, lorsque $\chi = 0^\circ$, ils trouvent que le temps de relaxation est indépendant de la concentration entre 50×10^{-6} et 2000×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} pour les rubis VP et qu'il semble varier en raison inverse de la concentration entre 480×10^{-6} et 3000×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} dans le cas des rubis Ve. De plus, ces derniers échantillons donnent des temps de relaxation plus courts que ceux obtenus avec les premiers.

Des mesures effectuées tous les dix degrés pour la transition 2-3 champ fort donnent des résultats analogues.

Mais quelle que soit la méthode de fabrication des cristaux, les temps de relaxation varient avec la température T , entre 1,6 et 4,2 K, selon la loi en T^{-1} du processus direct pour les faibles teneurs en chrome.

En conclusion, les rubis VP ont un comportement se rapprochant plus de celui prédit par la théorie, à un facteur $\frac{1}{2}$ près, que les rubis Ve.

Standley et Vaughan postulent alors la présence, dans les rubis Ve, d'une impureté relaxant rapidement à laquelle l'ion Cr^{3+} communique facilement et rapidement son énergie et qui relaxe ensuite avec le réseau.

De plus, la dépendance de T_1 avec la concentration conduit ces auteurs à supposer que la relaxation peut se faire entre des paires ou des groupes d'ions. Gill (18) a calculé l'effet des paires d'ions sur la relaxation. Il en conclut qu'au-dessous de la concentration 2000×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} le couplage est très faible et l'intensité des raies de paires trop petite pour expliquer les phénomènes observés. Cependant, pour des échantillons plus concentrés, les effets de paires peuvent intervenir.

Standley et Vaughan admettent, pour solution la plus probable, que l'ion Cr^{3+} cross relaxe avec une autre impureté paramagnétique qui est étroitement couplée au réseau. Ils supposent que les échantillons Ve possèdent davantage d'impuretés chimiques que les rubis VP.

Différents ions impuretés ont été envisagés mais sans succès : l'ion Fe^{3+} souvent présent dans les rubis et le chrome dans un état de valence autre que l'état trivalent : Cr^{4+} , Cr^{2+} . En effet, des analyses spectrographiques ont indiqué que tous les échantillons Ve et VP contiennent environ la même quantité de fer. De plus, un rubis VP de couleur orange, possédant des ions Cr^{4+} , donne des temps de relaxation similaires à ceux des échantillons VP rose où l'ion Cr^{4+} est indétectable. Enfin, si l'ion Cr^{2+} apparaît dans le rubis par compensation de charge appropriée, il doit être absent dans les rubis VP.

Mason et Thorp (19), examinant à 35 GHz les effets des imperfections cristallines sur le temps de relaxation dans le rubis, trouvent que ces défauts (structure mosaïque et désorientation de l'axe cristallographique) peuvent diminuer T_1 par au moins un facteur 2. Mais Standley et Vaughan pensent que ce phénomène ne peut pas expliquer la différence de comportement entre les rubis Ve et VP.

Lees, Moore et Standley (20) montrent, à 35 GHz avec les échantillons de Standley et Vaughan, que les rubis VP présentent une plus grande variation angulaire de T_1 que celle obtenue pour les rubis Ve, mais les amplitudes sont environ le quart de celles prédites et la variation angulaire est inférieure à celle trouvée par Donoho. Ils interprètent ce résultat par une plus grande probabilité de cross relaxation à cette fréquence.

Bates et al (21), reprenant ces mêmes échantillons, ont mesuré en champ nul le temps de relaxation spin-réseau de l'ion Cr^{3+} . Pour les rubis Ve et VP, de teneurs en chrome respectivement inférieures à 200×10^{-6} et 1000×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} , le temps de relaxation T_1 est indépendant de la concentration et en accord avec leur calcul. Mais au-delà de cette limite, les rubis Ve présentent, comme à 9,3 GHz, une diminution de T_1 lorsque la concentration augmente. Ils expliquent ce phénomène, soit par la présence d'ions Cr^{2+} relaxant vite, soit par une distribution inhomogène des ions Cr^{3+} favorisant la formation de paires ou triades. Bates et al, éliminant la première solution, pensent que la seconde est plus probable en raison de la différence entre les méthodes de fabrication des rubis Ve et VP (la méthode de fabrication en phase vapeur semblerait conduire à un dopage uniforme de Cr^{3+} dans le cristal). Les ions Cr^{3+} isolés peuvent alors cross relaxer avec un groupe d'ions, la relaxation a lieu ensuite avec le réseau. Le temps résultant est inférieur au temps de relaxation habituel Cr^{3+} -réseau. Or, les résultats de Gill (18) font éliminer l'hypothèse des paires et laissent aux auteurs celle des triades.

Plus tard, Bates et Jasper (22) ont estimé par le calcul que le temps de relaxation d'une triade, la plus proche d'un ion Cr^{3+} , est très court. Ils ont alors pensé que les triades pourraient être la cause de la réduction de T_1 observée dans les rubis Ve. De plus, ils supposent que des amas de 5, 7, ... ions Cr^{3+} pourraient aussi se produire et auraient vraisemblablement des temps de relaxation très courts. Mais de tels groupes augmenteraient considérablement la complexité des calculs.

4 - Cross relaxation harmonique

La cross relaxation a été étudiée pour la première fois par Bloembergen et al (23).

On sait que le temps de relaxation spin-réseau, T_1 , est la constante de temps du retour à l'équilibre d'un système de spins par transfert de son énergie au réseau. Mais l'échange spin-réseau peut se faire ou directement, ou par l'intermédiaire d'un autre système de spins.

Soient par exemple, dans un même système de spins, deux paires de niveaux $i - j$ et $k - l$ de fréquences de résonance ν_{ij} et ν_{kl} très voisines. Dans ce cas, Bloembergen et al montrent qu'il y a une probabilité finie de transition vers le bas d'un spin de la première paire $i - j$ accompagnée d'une transition simultanée vers le haut d'un autre spin de la deuxième paire $k - l$: donc phénomène de cross relaxation.

Plus généralement, la cross relaxation peut se produire avec la participation de $a + b$ spins équivalents tels que $a\nu_{ij} = b\nu_{kl}$. Un tel processus décrit par cette relation est ce que l'on appelle la cross relaxation harmonique.

Des effets de cross relaxation harmonique ont été mis en évidence par Geusic (24), Mims et Mc Gee (25), Manenkov et Prokhorov (26), Duclaux (5). Ils sont indépendants de la température au premier ordre.

Nous envisageons, dans cette première partie, seulement la cross relaxation harmonique à deux et trois spins, c'est-à-dire telle que $a + b \leq 3$ (a et b étant des entiers positifs). Si ν_m est la fréquence de la transition de Cr^{3+} étudiée, nous considérons seulement les cas où ν_{ij} ou ν_{kl} est égale à ν_m .

Mims et Mc Gee (25) ont déterminé les conditions dans lesquelles se produit la cross relaxation harmonique à trois spins. Ils ont tracé les courbes, donnant les valeurs du champ magnétique en fonction de l'orientation, pour lesquelles il existe un rapport double ou moitié entre les écartements des différents niveaux. Donc les points d'intersection d'une courbe du type ν_{ij} , par exemple, avec une courbe du type $2\nu_{kl}$ ou $\frac{1}{2}\nu_{kl}$ donnent les conditions de cross relaxation à trois spins.

5 - Cross relaxation résonnante

La cross relaxation peut également se produire lorsque les deux paires de niveaux d'énergie de même fréquence de résonance appartiennent à deux systèmes d'ions paramagnétiques différents X et Y . L'un, X , peut être l'ion Cr^{3+} considéré et l'autre, Y , une impureté connue ou inconnue relaxant

rapidement. On dit dans ce cas qu'il y a cross relaxation résonnante (CRR) entre les deux systèmes d'ions X et Y.

Zverev et al (3) ont étudié, à 9,4 GHz, la relaxation de Cr^{3+} en présence d'ions V^{3+} dans des cristaux de concentration en chrome 100×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} et en vanadium 1000×10^{-6} ion V^{3+} /ion Al^{3+} . Ils ont obtenu dans ce cas une diminution importante du temps de relaxation de l'ion Cr^{3+} pour toutes les orientations, mais pas de minimum de T_1 aux croisements des raies de Cr^{3+} avec celles de V^{3+} .

Plus tard, Nisida (4) a mesuré, à 9,3 GHz, les variations du temps de relaxation de Cr^{3+} en présence d'ions Ti^{3+} dans l'alumine en fonction de la température et des concentrations. Il a observé, pour la raie 1- 2, un minimum très prononcé de T_1 au croisement des raies de Cr^{3+} et de Ti^{3+} . Afin d'expliquer ses résultats, Nisida a utilisé le modèle de Schumacher (27) pour écrire un système d'équations traduisant l'évolution des populations des niveaux d'énergie des ions participant à la cross relaxation résonnante et en déduire une expression de T_1 . Celle-ci est vérifiée pour des échantillons fortement concentrés en chrome ($\approx 1000 \times 10^{-6}$ ion Cr^{3+} /ion Al^{3+}) mais elle n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux pour de faibles teneurs en chrome ($\approx 200 \times 10^{-6}$ ion Cr^{3+} /ion Al^{3+}), avec dans les deux cas des concentrations en ions Ti^{3+} voisines. Nisida explique ceci en supposant, dans ce dernier cas, l'existence de "flip-flop" simultanés entre les spins Cr^{3+} et Ti^{3+} donnant un "bottleneck" pour la relaxation de Cr^{3+} .

Au laboratoire, une étude de rubis dopés au vanadium moins concentrés en ions V^{3+} que ceux utilisés par Zverev et al et un travail préliminaire sur la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} et Ni^{3+} ont été effectués (Duclaux (5)).

CHAPITRE I - 2

RELAXATION DE L'ION Cr^{3+} DANS LE RUBIS PUR

La plupart des travaux expérimentaux, publiés sur la relaxation de l'ion Cr^{3+} dans le rubis pur, ont été effectués sur des échantillons très concentrés en chrome où les interactions entre ions et par conséquent les effets de cross relaxation sont importants.

Les mesures ont été faites soit pour une orientation particulière de l'axe du cristal par rapport au champ magnétique statique appliqué, par exemple $\chi = 0^\circ$ pour la transition 1 - 3 champ fort, soit pour des angles variant par pas de 10° entre 0 et 90° pour la raie 2 - 3 champ fort (16).

Nous n'avons pas trouvé d'auteurs ayant publié les courbes représentant les variations du temps de relaxation en fonction de l'orientation pour toutes les valeurs entières successives de l'angle χ et toutes les transitions de l'ion Cr^{3+} .

Pour faire notre étude de cross relaxation résonnante, il nous est nécessaire de posséder ces résultats pour les rubis purs faiblement concentrés fabriqués au laboratoire. Seule la transition 1 - 3 champ fort a déjà été étudiée (Duclaux (5)).

Une comparaison de nos courbes expérimentales, $T_{1m}(\chi)$, pour chacune des raies de Cr^{3+} avec les courbes tracées à partir de la théorie de Donoho est effectuée. Elle montre certains désaccords entre l'expérience et le calcul. Elle nous conduit à étudier les variations de T_{1m} en fonction de χ pour deux rubis VP.

I - VARIATION ANGULAIRE DU TEMPS DE RELAXATION CALCULÉ

Au cours d'une mesure de saturation par impulsions, le signal observé est proportionnel à S défini par l'équation (I-2). En utilisant les résultats numériques de Donoho, nous avons tracé les courbes :

$$1 - S = -A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} - A_3 e^{-t/\tau_3}$$

en coordonnées semi-logarithmiques en fonction du temps t pour différentes valeurs de l'orientation χ .

Nous avons déterminé la constante de temps T_{1D} apparente la plus longue qu'elles présentaient.

Suivant les valeurs respectives des amplitudes, l'un des trois temps domine. Par exemple, pour les transitions 1 - 3 champ fort et 2 - 3 champ faible le temps observé est τ_2 . Pour les raies 1 - 3 champ faible et 2 - 3 champ fort le temps résultant est voisin de τ_1 . Souvent A_3 , amplitude de τ_3 , est négligeable devant les amplitudes A_1 et A_2 . Lorsque ces deux dernières sont importantes, la constante de temps T_{1D} est intermédiaire entre τ_1 et τ_2 . C'est le cas de la transition 1 - 2 tout entière et de la raie 3 - 4 pour χ compris entre 50 et 70°.

Les courbes $\frac{1}{2} T_{1D}$ en fonction de χ , pour toutes les transitions de Cr^{3+} , sont données sur les figures I - 4 à I - 9. Nous les comparons à nos résultats expérimentaux. Mais Donoho a fait ses calculs en supposant l'ion Cr^{3+} isolé. Il n'a donc pas tenu compte de la cross relaxation harmonique. De ce fait, nous examinons seulement l'allure générale des courbes expérimentales et théoriques.

II - VARIATION ANGULAIRE DU TEMPS DE RELAXATION MESURE

1 - Rubis fabriqués par la méthode de Verneuil

Nous avons choisi des concentrations inférieures ou égales à 250×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} pour minimiser les interactions entre les ions Cr^{3+} . Les résultats sont donnés pour trois rubis fabriqués au laboratoire de concentrations respectives 70×10^{-6} , 110×10^{-6} et 250×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} . Nous les désignons par Ve 70, Ve 110 et Ve 250.

a - Transition 1 - 3 champ faible

Les variations de T_{1m} en fonction de χ , pour χ compris entre 0 et 29° , sont représentées pour la transition 1 - 3 champ faible, sur la figure I - 4. L'amplitude de T_{1m} est grande, conformément à la théorie de Donoho.

Au voisinage de $\chi = 0^\circ$, les deux rubis Ve 70 et Ve 110 donnent sensiblement les mêmes temps de relaxation en accord avec celui calculé $\frac{1}{2} T_{1D}$. Mais à partir de $\chi = 7^\circ$, il y a une divergence frappante avec la théorie : nous observons une diminution rapide de T_{1m} alors que Donoho prévoit une augmentation de la constante de temps avec l'orientation χ . Dans le cas de l'échantillon le plus concentré, Ve 250, le désaccord entre T_{1m} et $\frac{1}{2} T_{1D}$ a lieu pour toutes les orientations, même quand $\chi = 0^\circ$.

Lorsque $\chi = 25^\circ$, l'égalité des fréquences de résonance entre les niveaux 1 - 3 et 3 - 4 se traduit par un minimum pour le rubis Ve 70 et un maximum pour le cristal Ve 250.

Nous observons d'autres extremums qui ne sont pas explicables par la cross relaxation harmonique à deux ou trois spins, en particulier le minimum le plus évident pour $\chi = 11\ 1/2^\circ$. Ce dernier existe pour tous les échantillons. Il sera examiné dans le chapitre III - 1 (troisième partie).

b - Transition 1 - 3 champ fort

Elle est étudiée entre $\chi = 0^\circ$ et $\chi = 29^\circ$ (figure I - 5). Les courbes de réapparition du signal de RPE après l'impulsion ont sensiblement

la forme d'une seule exponentielle.

Pour $\chi = 0^\circ$, la constante de temps T_{1m} mesurée est voisine de 260 ms quels que soient les échantillons mais, lorsque χ varie, le rubis Ve 250 donne des valeurs de T_{1m} plus petites que celles obtenues pour les deux autres cristaux.

Les résultats expérimentaux sont analogues à ceux prévus par le calcul de $\frac{1}{2} T_{1D}$. Les constantes de temps plus faibles, présentées pour le rubis Ve 250, paraissent dues aux deux effets de cross relaxation harmonique. L'un, $2\nu_{13} = \nu_{34}$ pour $\chi = 17^\circ$, se traduit par un minimum sur les courbes $T_{1m}(\chi)$. L'autre, $2\nu_{13} = \nu_{24}$ lorsque $\chi = 24\ 1/2^\circ$, donne lieu à un minimum pour les deux échantillons moins concentrés et à un maximum pour le rubis Ve 250.

c - Transition 1 - 2

En général, le signal de relaxation a l'aspect d'une exponentielle unique, mais en réalité il est la somme de deux exponentielles. Les résultats obtenus pour la raie 1 - 2, entre $\chi = 24^\circ$ et $\chi = 90^\circ$, sont donnés sur la figure I - 6. Nous avons été limités à $\chi = 24^\circ$ par notre appareillage, le champ magnétique ne pouvant dépasser 5300 Gauss.

Pour des orientations comprises entre $\chi = 24^\circ$ et $\chi = 40^\circ$, la théorie de Donoho conduit à une augmentation rapide du temps de relaxation avec l'angle χ . Ceci est vérifié par les rubis Ve 70 et Ve 110 et se produit seulement jusqu'à $\chi = 30^\circ$ pour l'échantillon Ve 250. Au-delà de ces limites, nos rubis, même les moins concentrés, donnent des constantes de temps plus courtes que celles prévues par le calcul et en particulier dans la région où χ est compris entre 75 et 90° .

Des extremums de T_{1m} , sont observés pour les valeurs de χ indiquées dans la table I - 1.

Transition 1_3 champ faible

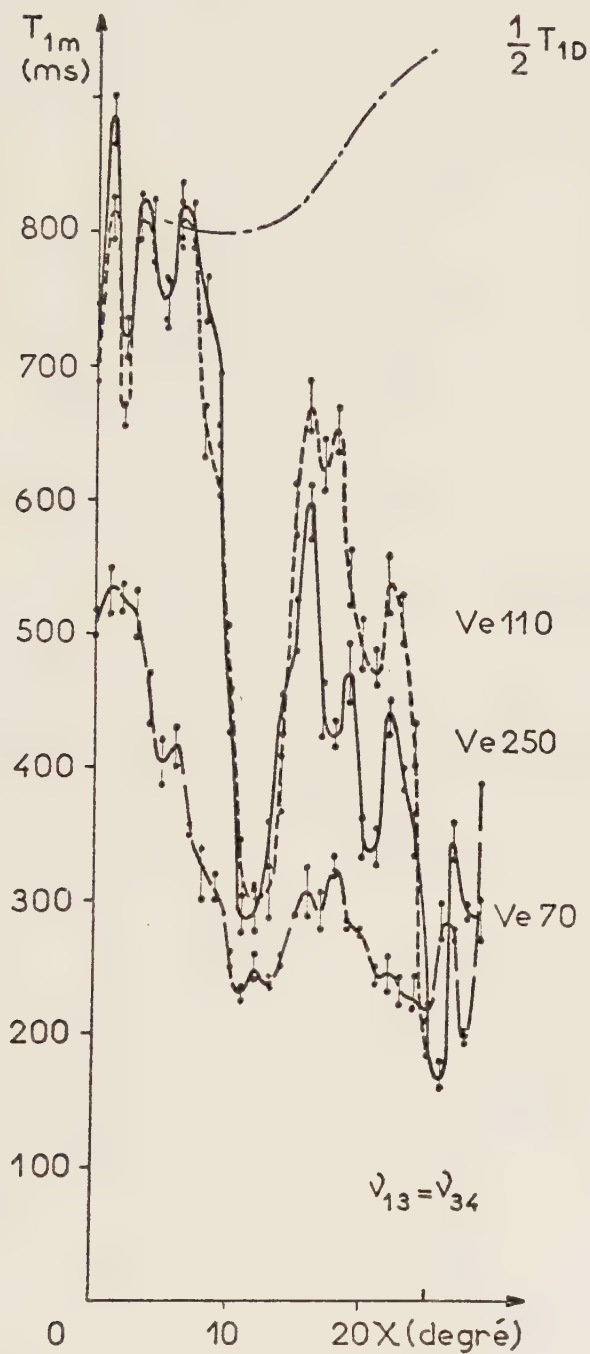


Figure I.4

Transition 1_3 champ fort

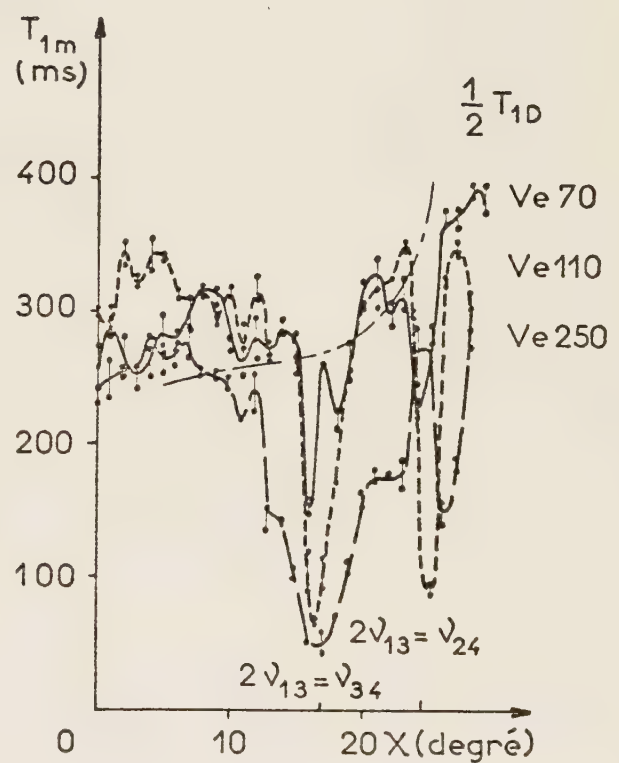


Figure I.5

χ (degré)	$a\nu_{12} = b\nu_{k1}$ $a+b \leq 3$
27 1/2	$\nu_{12} = \nu_{23}$
31 1/2	$2 \nu_{12} = \nu_{34}$
34 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{23}$
39	$2 \nu_{12} = \nu_{24}$
46 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{23}$
54 3/4	$\nu_{12} = \nu_{34}$
72 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{34}$
82 1/2	$\nu_{12} = \nu_{23}$

Table I - 1

Parmi ces points particuliers, nous relevons pour $\chi = 39^\circ$, la présence d'un minimum bien évident quelle que soit la concentration des échantillons. Le temps de relaxation mesuré en cette orientation varie proportionnellement à l'inverse de la teneur en chrome.

d - Transition 2 - 3 champ faible

La figure I - 7 donne la variation angulaire de T_{1m} pour la transition 2 - 3 champ faible dans le cas du rubis Ve 250. Le signal de relaxation se présente le plus souvent comme une seule exponentielle, en accord avec la théorie.

Seul le début de la courbe $T_{1m}(\chi)$ correspond à des temps de relaxation voisins de ceux calculés. A partir de $\chi = 26^\circ$, la constante de temps diminue rapidement. Théoriquement, elle devrait croître légèrement avec χ .

La cross relaxation harmonique, $\nu_{23} = 2 \nu_{12}$ lorsque $\chi = 80^\circ$, paraît correspondre à un maximum de T_{1m} .

e - Transition 2 - 3 champ fort

Conformément à la théorie, le signal de relaxation est dans ce cas une exponentielle unique à l'exception des orientations correspondant aux conditions de cross relaxation harmonique à deux et trois spins. La raie 2 - 3 champ fort est étudiée pour χ variant de 3 à 85° (figure I - 8). Pour $\chi = 0^\circ$, il s'agit d'une transition $\Delta M_S = 2$.

Les courbes $T_{1m}(\chi)$ suivent la courbe théorique $\frac{1}{2} T_{1D}(\chi)$ depuis $\chi = 3^\circ$ jusqu'à $\chi = 70^\circ$ pour les échantillons Ve 70 et Ve 110 et seulement jusqu'à $\chi = 55^\circ$ pour le rubis Ve 250. Au-delà de ces orientations, les constantes de temps mesurées sont inférieures à celles prévues.

Nous observons, sur ces courbes expérimentales, un certain nombre d'extremums dont en particulier quatre sont très reproductibles ($\chi = 11^\circ$, $27\ 1/2^\circ$, 42° et 66°). Ils correspondent, à l'exception de celui noté pour $\chi = 11^\circ$, aux processus de cross relaxation harmonique à deux et trois spins indiqués dans la table I - 2.

χ (degré)	$a \nu_{23} = b \nu_{kl}$ $a+b \leq 3$
13 1/2	$\nu_{23} = 2 \nu_{12}$
27 1/2	$\nu_{23} = \nu_{12}$
42	$2 \nu_{23} = \nu_{34}$
66	$\nu_{23} = \nu_{34}$
76 1/2	$\nu_{23} = 2 \nu_{34}$
82 1/2	$\nu_{23} = \nu_{12}$

Table I - 2

La constante de temps T_{1m} , au point de cross relaxation harmonique ($\chi = 42^\circ$) présentant le minimum le plus remarquable, varie proportionnellement à l'inverse de la concentration en ions Cr^{3+} . L'effet est analogue à celui

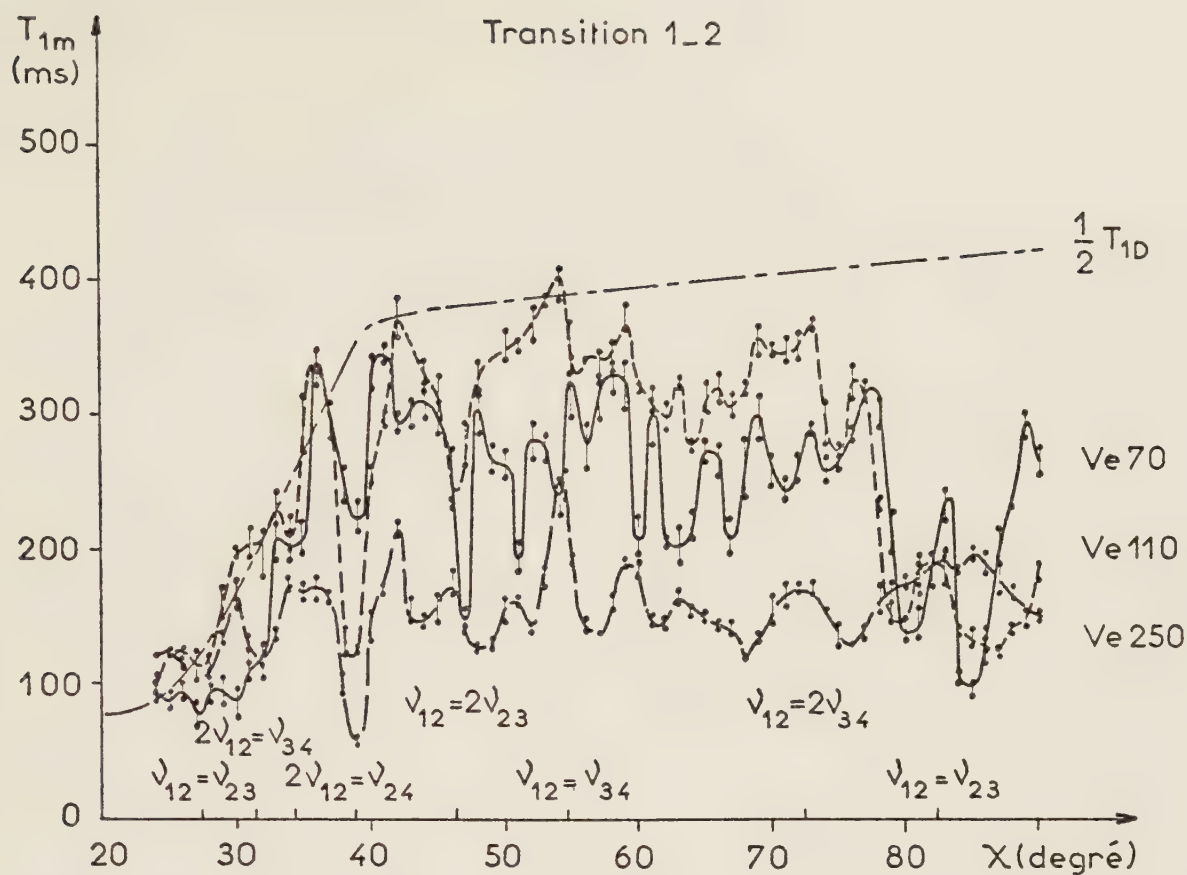


Figure I.6

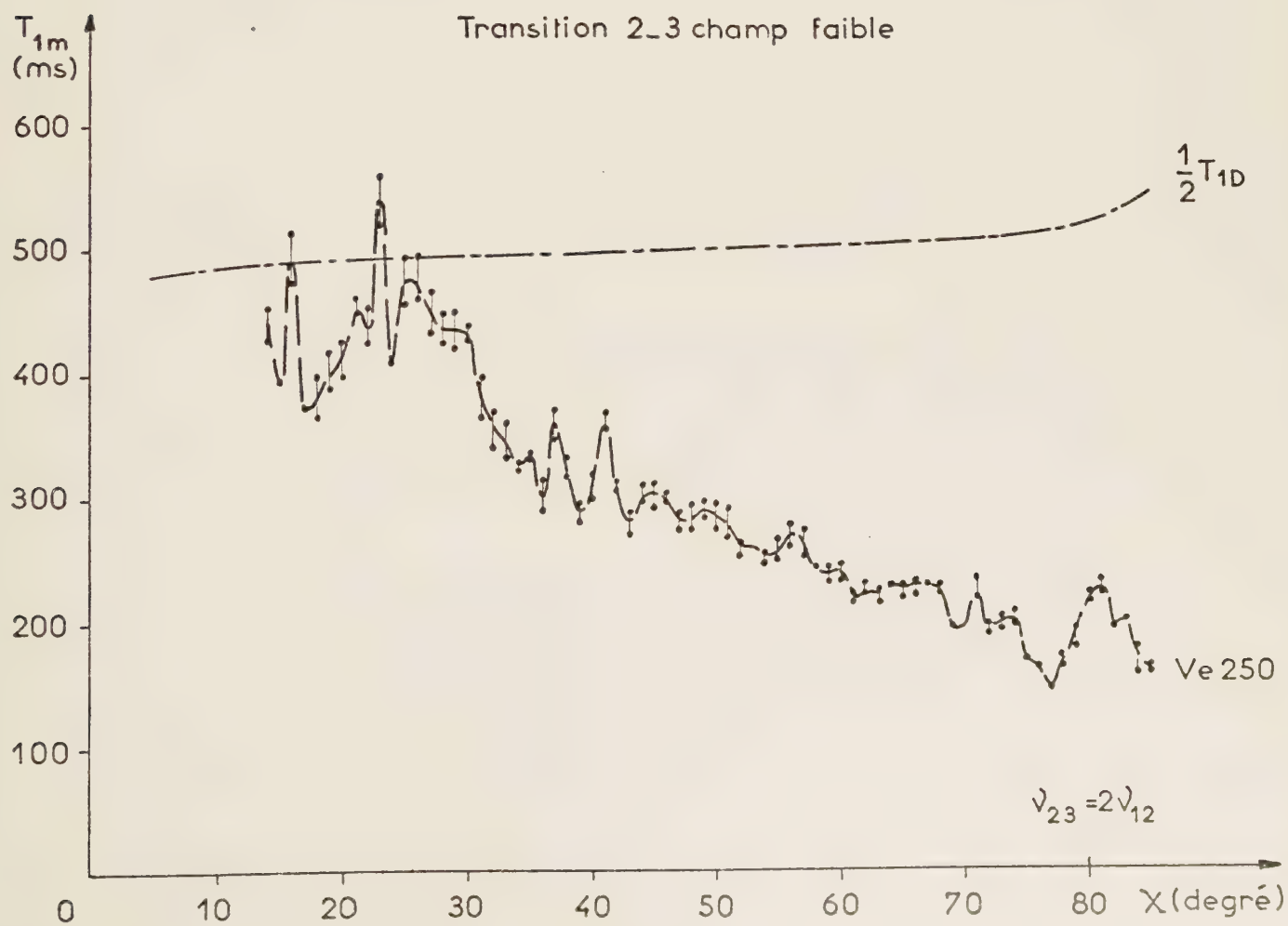


Figure I.7

obtenu pour $\chi = 39^\circ$, lors de l'étude de la transition 1 - 2.

Le minimum, relevé pour $\chi = 11^\circ$, sera étudié dans le chapitre III - 1 (troisième partie).

f - Transition 3 - 4

Elle est interdite pour $\chi = 0^\circ$. Son intensité croît très lentement avec l'angle χ . Le signal de relaxation a souvent l'aspect d'une seule exponentielle. Il est d'autant plus petit que la concentration est plus faible ; ainsi, les mesures ont été faites à partir de $\chi = 42^\circ$ pour le rubis Ve 250, $\chi = 53^\circ$ pour l'échantillon Ve 110 et $\chi = 61^\circ$ pour le moins concentré Ve 70 (figure I - 9).

Dans le domaine, χ compris entre 64 et 82° , les rubis Ve 70 et Ve 110 donnent des temps de relaxation analogues à ceux calculés. Le cristal Ve 250, étudié sur une plus grande gamme d'orientations, montre que la courbe expérimentale est, comme la courbe théorique, décroissante lorsque l'angle χ varie de 42 à 76° mais les valeurs de T_{1m} sont plus faibles que celles de $\frac{1}{2} T_{1D}$.

Le croisement avec la raie 1-2 ($\nu_{34} = \nu_{12}$) pour $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$ donne lieu à un maximum important pour l'échantillon Ve 250. L'égalité des fréquences de résonance ν_{34} et ν_{23} , pour $\chi = 66^\circ$, se traduit par un minimum pour le rubis Ve 70 et un maximum pour le cristal Ve 250.

Deux possibilités de cross relaxation harmonique à trois spins sont obtenues. L'une, à $\chi = 61^\circ$ où $2\nu_{34} = \nu_{13}$, est caractérisée en général par un minimum de T_{1m} ; l'autre, à $\chi = 79^\circ$ où $2\nu_{34} = \nu_{12}$, apparaît suivant un maximum pour l'échantillon plus concentré Ve 250 et un minimum pour les deux autres.

2 - Rubis fabriqués en phase vapeur

Des rubis purs préparés en phase vapeur nous ont été donnés par le professeur Standley de l'Université de Dundee. Leurs concentrations sont 53×10^{-6} et 91×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} . Nous les désignons par VP 53 et VP 91

Les variations de T_{1m} en fonction de χ , obtenues pour les transitions 1 - 3 champ faible, 1 - 3 champ fort, 2 - 3 champ faible, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 dans ces deux échantillons, sont représentées sur les figures I - 10 à I - 14. La transition 1 - 2 n'a pu être étudiée : le signal était trop faible dans les conditions où nous opérons.

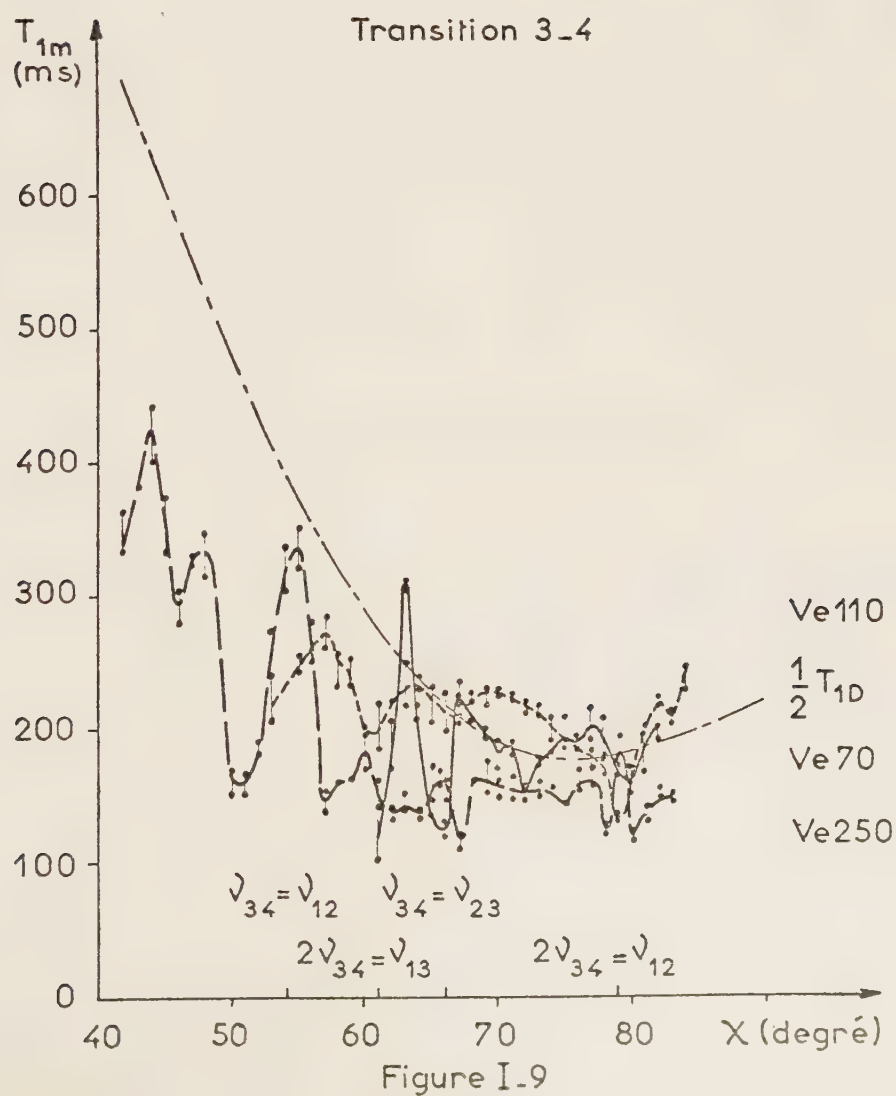
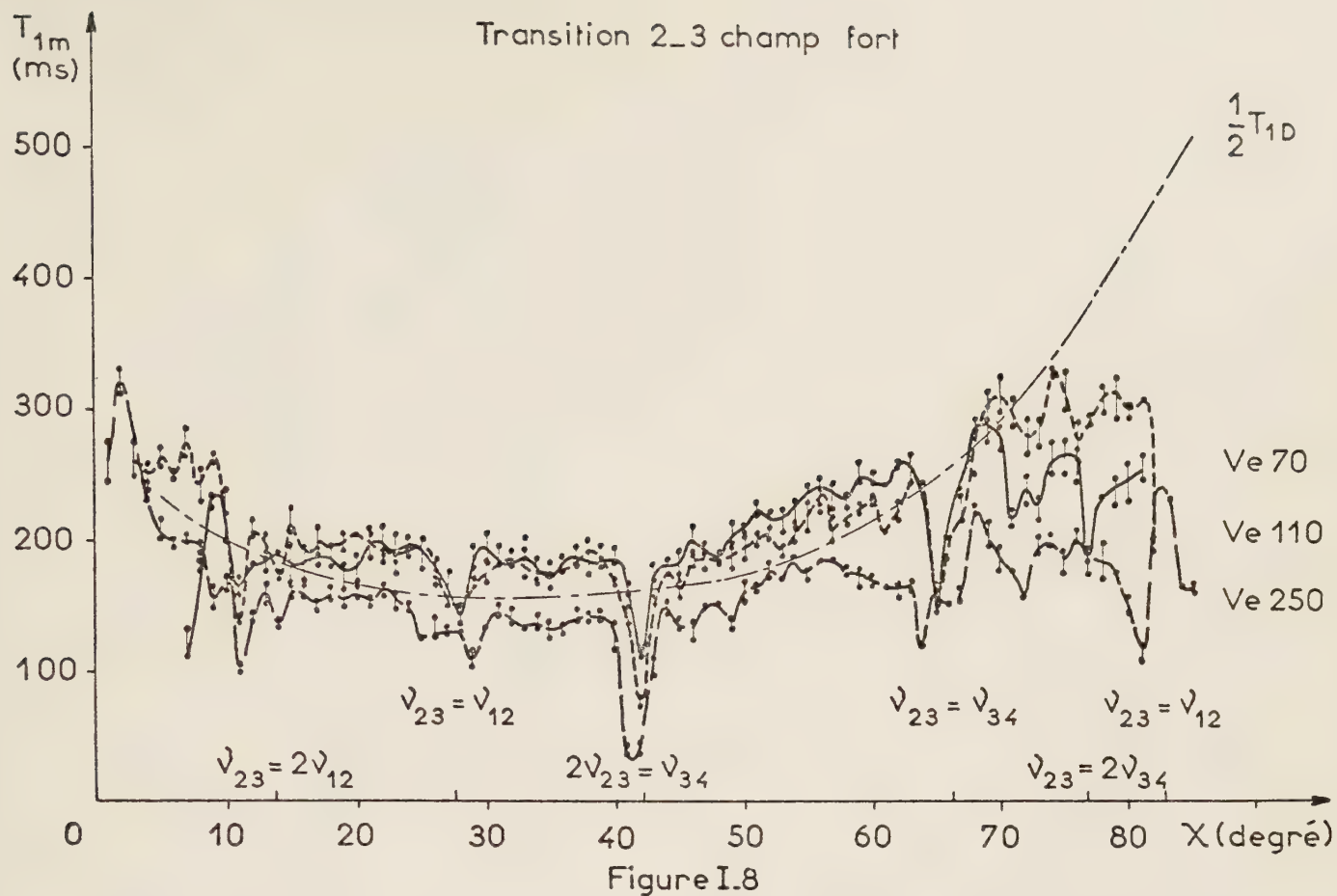
Ces courbes expérimentales présentent tous les extremums dus à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} à deux et trois spins déjà observés sur celles des rubis Ve.

Mis à part ces effets de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , les courbes $T_{1m}(\chi)$ suivent, en général, celles calculées $\frac{1}{2} T_{1D}(\chi)$. Les transitions 1 - 3 champ fort et 2 - 3 champ fort donnent des résultats en parfait accord avec la théorie. Pour les autres transitions, lorsqu'il y a divergence, celle-ci est très faible devant celle notée lors de l'étude des rubis Ve de teneurs en chrome voisines. C'est ainsi que des constantes de temps plus courtes que ne le prévoit la théorie de Donoho sont obtenues, en particulier pour le cristal VP 91 le plus concentré, pour les transitions 1 - 3 champ faible lorsque χ est supérieur à 17° , 2 - 3 champ faible pour χ supérieur à 38° et 3 - 4 dans la zone où χ est inférieur à 54° .

3 - Comparaison des rubis Ve et VP

Les rubis VP étudiés donnent en général des résultats en bon accord avec les courbes théoriques.

L'examen des figures I - 4 à I - 9 montre que les courbes expérimentales tracées pour les rubis Ve 70 et Ve 110 sont conformes aux calculs de Donoho dans la région non hachurée de la figure I - 15. Dans la partie hachurée, T_{1m} est inférieur à la valeur donnée par le calcul. Les résultats obtenus pour l'échantillon de rubis Ve le plus concentré, Ve 250, présentent un désaccord plus grand avec les courbes $\frac{1}{2} T_{1D}$ en fonction de χ . Ils peuvent conduire à énoncer le fait suivant : la région hachurée dans laquelle T_{1m} est inférieur à $\frac{1}{2} T_{1D}$ s'élargit quand la teneur en chrome augmente. Pour des rubis Ve, plus concentrés que ceux étudiés ici, il est facile de concevoir que T_{1m} est inférieur à $\frac{1}{2} T_{1D}$ pour toutes les valeurs du champ magnétique et de l'orientation correspondant aux différentes raies de Cr^{3+} .



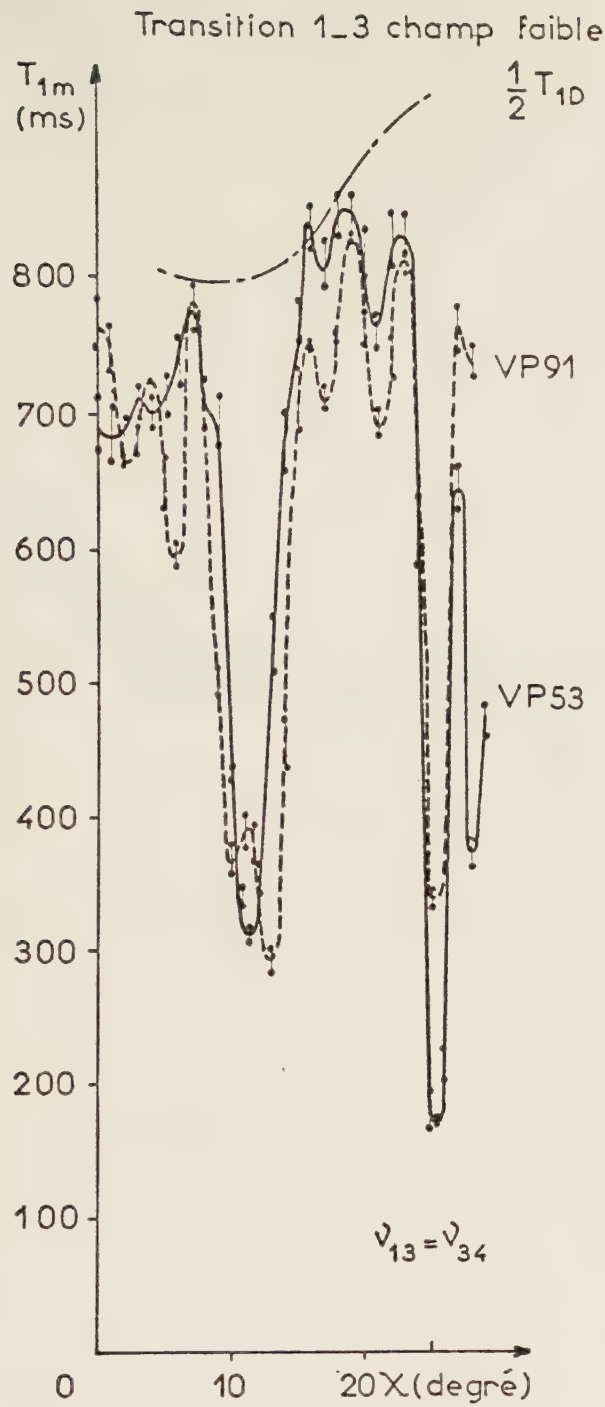


Figure I.10

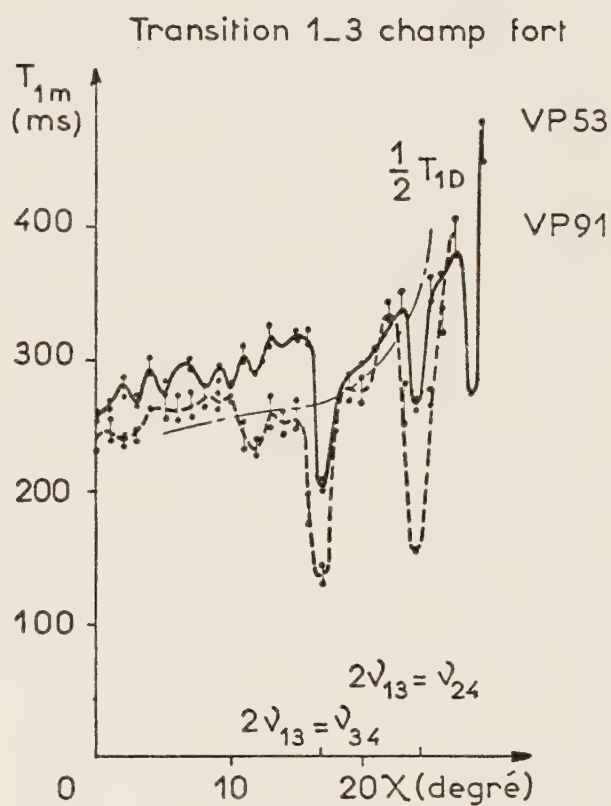


Figure I.11

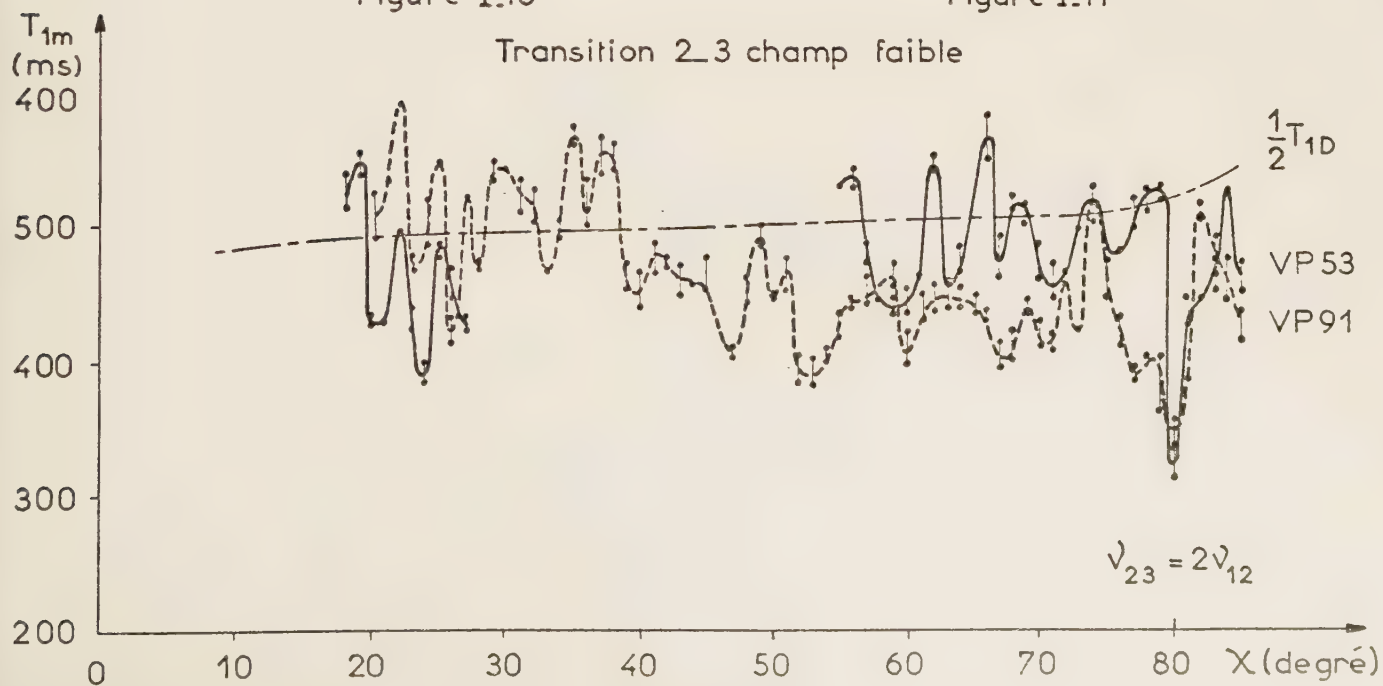


Figure I.12

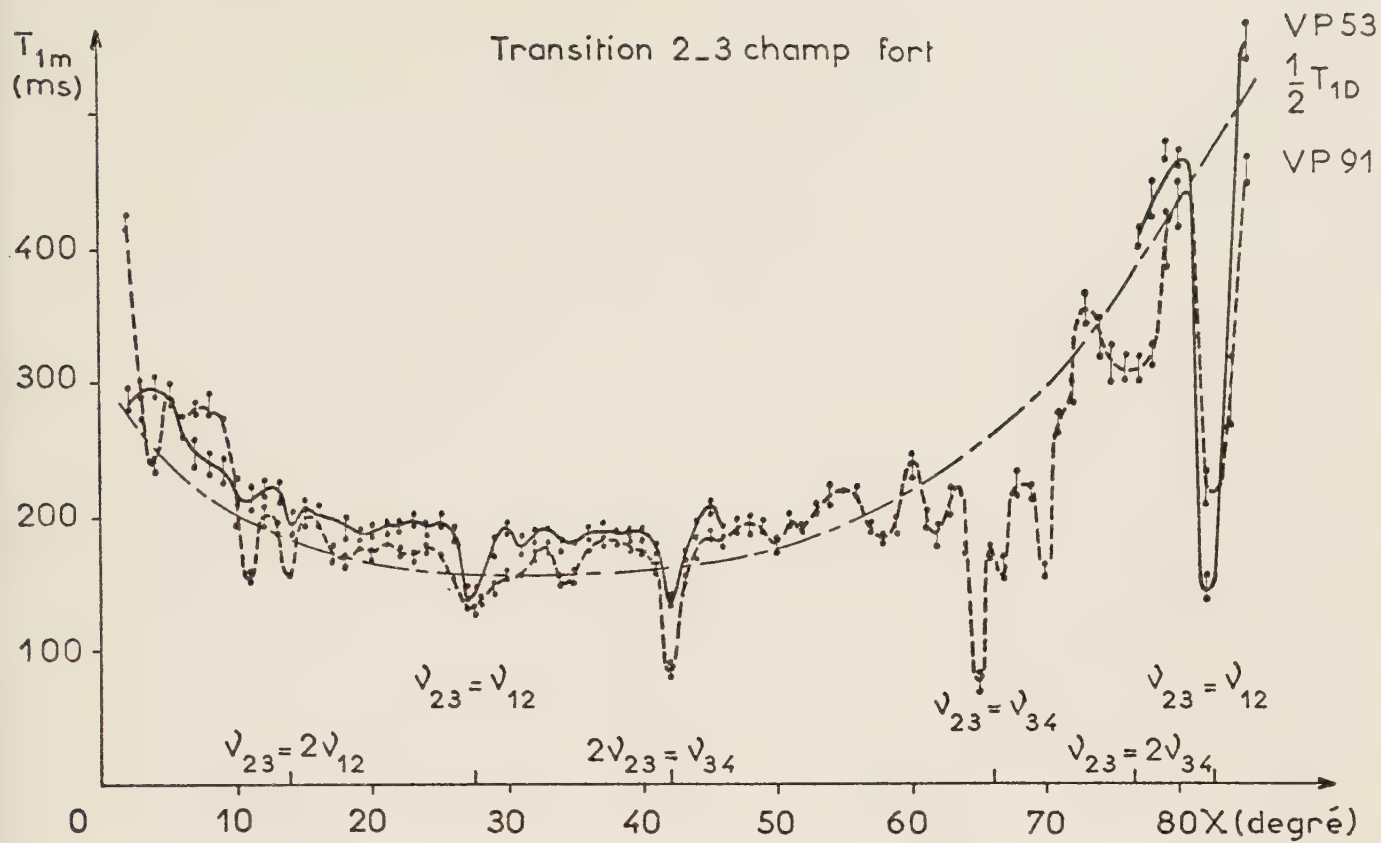


Figure I.13

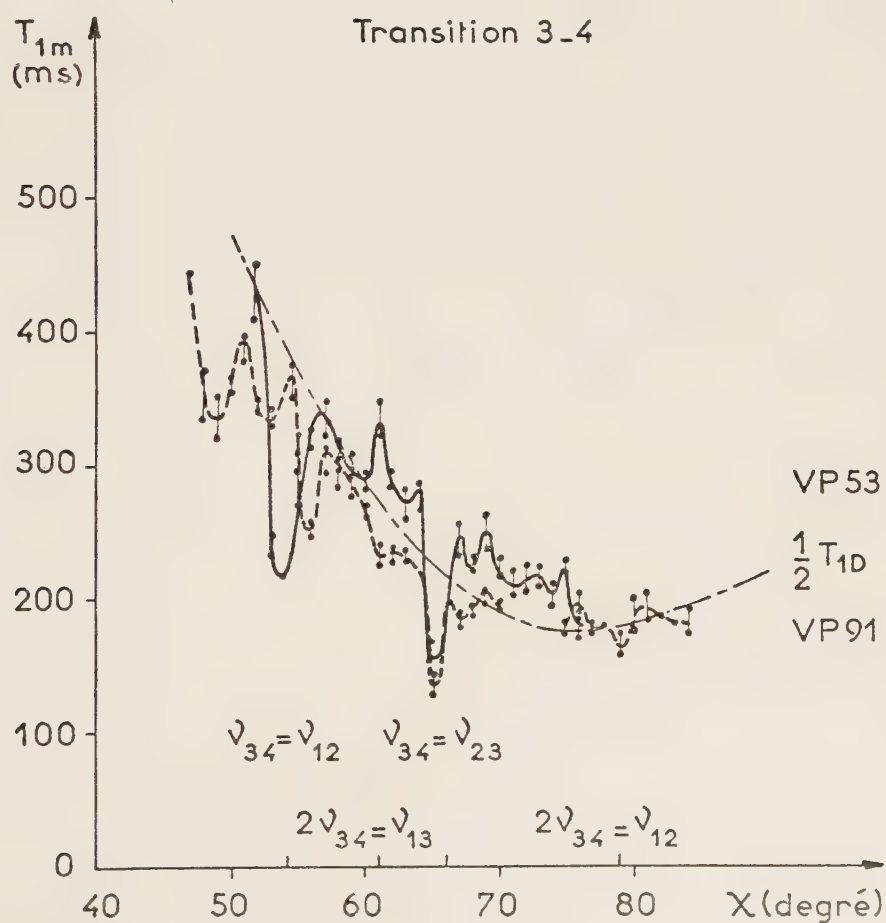


Figure I.14

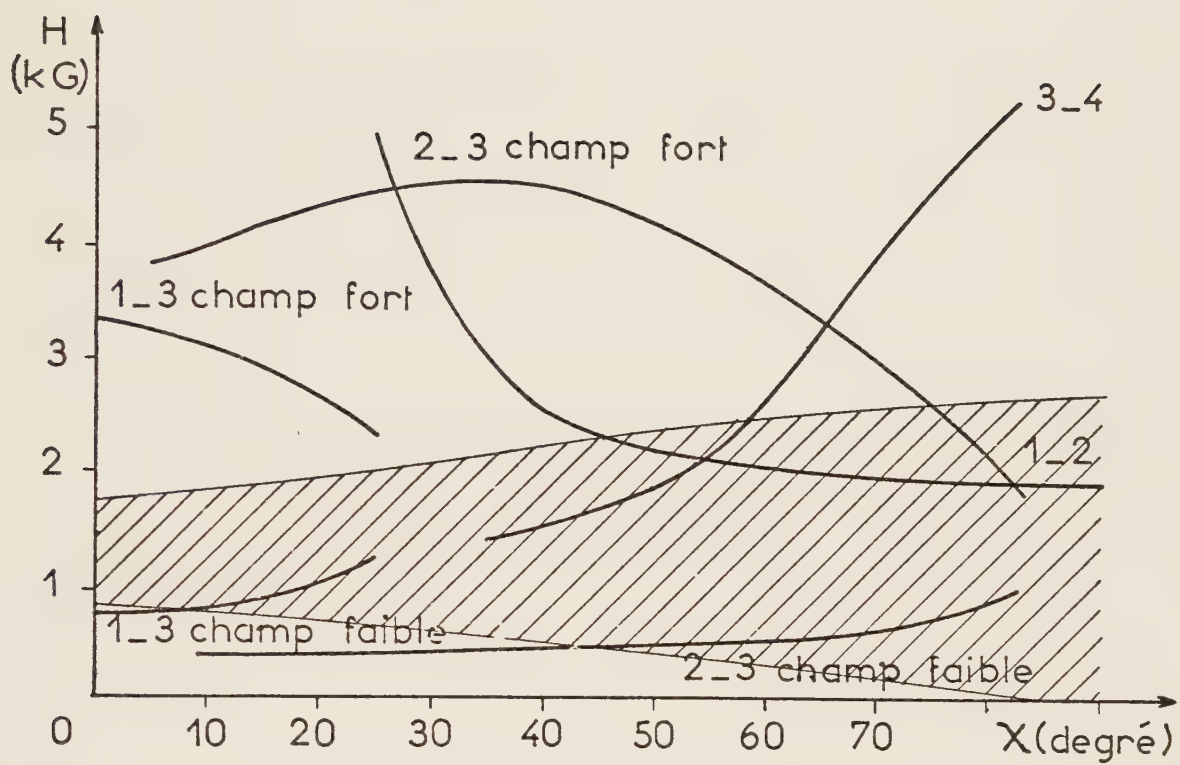


Figure I-15

Considérons la valeur de T_{1m} trouvée pour la transition 1 - 3 champ fort quand $\chi = 0^\circ$. Pour les rubis Ve (dont la concentration est comprise entre 70×10^{-6} et 250×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+}) et pour les rubis VP elle est voisine de 250 ms, en accord avec les valeurs obtenues par Standley et Vaughan. Mais nous ne pouvons conclure que, pour les rubis Ve, T_{1m} est indépendant de la concentration quand celle-ci est inférieure à 250×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} . Pour certaines transitions, à des orientations particulières, un rubis Ve de faible concentration (70×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+}) présente des valeurs de T_{1m} en désaccord avec la théorie.

Si la méthode de Verneuil favorise l'apparition de groupes d'ions relaxant vite, la région hachurée de la figure I - 15 peut correspondre à leur cross relaxation résonnante avec les ions Cr^{3+} .

Tous les échantillons présentent les extremums dus à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} .

4 - Remarques sur quelques effets de cross relaxation harmonique

Les courbes T_{1m} en fonction de χ , pour la transition $i - j$, montrent que les phénomènes de cross relaxation harmonique à trois spins ont des effets différents suivant qu'il s'agit des relations $2\nu_{ij} = \nu_{kl}$ ou $\nu_{ij} = 2\nu_{kl}$. L'effet est plus important dans le premier cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que le transfert d'énergie $\nu_{kl} \rightarrow$ réseau est vraisemblablement plus rapide que celui $\nu_{ij} \rightarrow$ réseau lorsque ν_{kl} est plus grand que ν_{ij} , puisque pour un processus direct le temps de relaxation est proportionnel à ν^{-3} .

Au voisinage des conditions de cross relaxation harmonique on observe généralement une somme de deux exponentielles, l'une essentiellement liée à la cross relaxation et l'autre à la relaxation avec le réseau. Cette dernière, la plus longue, est celle qui définit T_{1m} . Lorsque χ est différent de l'angle χ_c correspondant à la cross relaxation harmonique considérée, il peut être difficile de séparer les deux exponentielles. Dans ce cas, T_{1m} est une combinaison des deux constantes de temps. Sa valeur, en général, passe par un minimum pour χ_c . C'est ce qui est souvent observé, en particulier dans les rubis ayant les plus faibles teneurs en chrome (Ve 70 et Ve 110).

Deuxième Partie

**MISE EN EVIDENCE DE LA CROSS
RELAXATION RESONNANTE
DETECTION D'IONS PAR
CROSS RELAXATION**

INTRODUCTION

Dans cette partie, nous recherchons les effets de la CRR dans les conditions d'égalité de la fréquence de la transition de Cr^{3+} considérée avec la fréquence de l'ion en interaction.

Une étude de la CRR de Cr^{3+} avec différents ions $3d^n$ dans l'alumine a été effectuée. Le cas des ions $3d^4$ et $3d^9$ n'a pas été examiné. Les premiers donnent des raies de RPA très larges et nous n'avons pu obtenir d'échantillon de rubis dopé avec un ion $3d^9$.

Les ions choisis sont introduits dans l'alumine soit directement, soit en ajoutant simultanément un autre ion non paramagnétique (Mg^{2+} ou Si^{4+}) pour stabiliser la valence souhaitée par compensation de charge. Les rubis dopés utilisés dans cette partie sont notés par des chiffres romains II ou III suivis du symbole de l'impureté ajoutée dans la poudre de fabrication de l'échantillon. Le chiffre II correspond à des rubis dont la concentration en chrome est voisine de celle du cristal Ve 110. III est employé pour les échantillons dont la teneur en chrome est analogue à celle du rubis Ve 250.

Pour chacun des ions paramagnétiques envisagés, un rappel des données relatives à cet ion dans l'alumine et utiles pour notre étude est en général fait avant l'exposé de nos résultats expérimentaux.

Dans le chapitre II - 2, nous montrons comment nous avons détecté incidemment l'ion Fe^{2+} dans un rubis dopé au silicium et vérifié qu'il s'agissait bien de cet ion par des études dans des rubis dopés à la fois au fer et au silicium et dans des échantillons d'alumine contenant seulement du fer (dans ce dernier cas, l'ion de référence est Fe^{3+}). L'ion Fe^{2+} dans l'alumine

ayant été observé pour la première fois par RPA seulement deux ans avant que nous ne l'étudions par cross relaxation, nous rapportons notre détection de Fe^{2+} à sa place dans l'ordre chronologique, c'est-à-dire entre les résultats obtenus par RPA et ceux effectués à Nottingham par différentes équipes.

CHAPITRE II - 1

CROSS RELAXATION RESONNANTE DE Cr^{3+} AVEC Fe^{3+}

L'ion Fe^{3+} est très souvent présent dans les rubis. Nous avons alors recherché les effets de l'ion Fe^{3+} sur la relaxation de l'ion Cr^{3+} dans des rubis dopés volontairement au fer pour différentes concentrations des deux ions. Une comparaison des courbes $T_{1m}(\chi)$ obtenues dans ces échantillons avec celles des rubis purs est faite, et nous examinons ce qu'il se passe aux croisements des raies de résonance de Cr^{3+} et de Fe^{3+} .

I - RAPPELS DE LA RPE DE L'ION Fe^{3+} DANS L'ALUMINE

1 - Hamiltonien de spin

L'ion Fe^{3+} , de configuration $3d^5$, a un état fondamental ${}^6S$ avec un moment cinétique de spin $S = \frac{5}{2}$ et un moment cinétique orbital $L = 0$. Dans l'alumine, l'état fondamental est séparé en trois doublets.

L'hamiltonien de spin s'écrit (28) (29) :

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D' \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{F}{180} \left[35S_z^2 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) \right. \\ \left. + 3S^2(S+1)^2 \right] + \frac{a}{6} \left[S_\xi^2 + S_\eta^2 + S_\zeta^2 - \frac{1}{5} S(S+1) (3S^2 + 3S - 1) \right]$$

avec ξ , η et ζ : axes cubiques ,

a : constante du champ cristallin cubique,

D' et F : constantes du champ trigonal.

Les paramètres a , D' et F varient avec la température et la concentration. En fait g est sensiblement constant mais D' , $a - F$ et $|a|$ augmentent quand la température diminue. A 4,2K, ces paramètres ont pour valeur (30) :

$$g = 2,0026 \pm 0,0005 , \\ D' = (1719,2 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} , \\ |a| = (229,4 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} , \\ a - F = (341,5 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} .$$

D' est positif, alors qu'il est négatif pour l'ion Cr^{3+} .

Pour Fe^{3+} , S est supérieur à 2. Les deux sites d'ions Fe^{3+} , différant l'un de l'autre par les directions des axes cubiques, ne sont plus équivalents comme dans le cas de Cr^{3+} . On passe de l'un à l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe du cristal.

2 - Niveaux d'énergie

Lewiner et Meijer (31) ont calculé les niveaux d'énergie, les fonctions d'onde et les probabilités de transition de l'ion Fe^{3+} dans l'alumine en fonction du champ magnétique, pour différentes orientations et les deux sites non équivalents. Les paramètres du champ cristallin qu'ils ont utilisés sont ceux déterminés par Symmons et Bogle (32) à 4K.

Lorsque le champ magnétique statique H est parallèle à l'axe Oz du cristal, $\chi = 0^\circ$, deux niveaux seulement correspondent à des états purs, les quatre autres sont un mélange d'états et ne sont plus des fonctions linéaires de H (figure II - 1).

La numérotation des niveaux d'énergie a été choisie dans le sens des énergies croissantes en champ élevé, de sorte que des raies analogues de Fe^{3+} et de Cr^{3+} aient même notation.

Comme pour l'ion Cr^{3+} , nous désignons les transitions par les numéros des deux niveaux entre lesquels elles ont lieu. Mais si deux ou trois transitions sont susceptibles de se produire entre deux niveaux ayant la même notation, nous mettons les indices 1, 2, 3, l'indice 1 correspondant à la raie obtenue en plus bas champ.

3 - Diagramme des raies

Lewiner et Meijer (30) ont tracé, par RPA, une partie du spectre de raies de l'ion Fe^{3+} à 9366 MHz pour des champs magnétiques variant de 0 à 5000 Gauss.

Au laboratoire (33), une étude du spectre RPE a été effectuée à la température ordinaire et à 4,2 K. Les différentes transitions ont été identifiées et sont en accord avec celles déterminées théoriquement par Lewiner et Meijer (31).

Lorsque le champ magnétique tourne dans un plan contenant l'axe cristallin et la perpendiculaire à un axe hexagonal (plan $(11\bar{2}0)$), les raies des ions des deux sites sont superposées.

Si l'angle χ varie dans le plan déterminé par l'axe cristallin et un axe hexagonal (plan $(10\bar{1}0)$), l'écartement entre les raies correspondant aux deux sites est maximum.

Nous avons tracé, à 4,2 K et à 9,3 GHz, le diagramme des raies de Cr^{3+} et de Fe^{3+} en faisant tourner le champ magnétique dans un plan très voisin

du plan $(10\bar{1}0)$ avec un échantillon de concentrations 47×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} et 190×10^{-6} ion Fe^{3+} /ion Al^{3+} (figure II - 2).

4 - Temps de relaxation

Le temps de relaxation de l'ion Fe^{3+} dans l'alumine a été beaucoup moins étudié que celui de l'ion Cr^{3+} . Cependant on trouve dans la littérature (34) (35) (29) (36) des mesures du temps de relaxation de l'ion Fe^{3+} pour différentes concentrations en ions Fe^{3+} , aux températures de l'hélium liquide.

Des mesures du temps de relaxation de l'ion Fe^{3+} pour les transitions $(1 - 3)_1$, $(1 - 3)_2$ et $(1 - 3)_3$ dans un échantillon contenant 220×10^{-6} ion Fe^{3+} /ion Al^{3+} ont été effectuées au laboratoire (Vasson (33), Duclaux (5)). Les valeurs trouvées sont environ dix fois plus petites que celles données par l'ion Cr^{3+} dans les mêmes conditions.

Nous obtenons le même ordre de grandeur pour la constante de temps de l'ion Fe^{3+} , lors de l'étude de certaines transitions de Fe^{3+} dans des échantillons d'alumine dopée au fer et au chrome ou au fer seulement (chapitre II - 2).

Donc Fe^{3+} peut être considéré comme un ion relaxant vite par rapport à Cr^{3+} .

II - RELAXATION DE Cr^{3+} DANS DES RUBIS DOPES AU FER

Trois échantillons de rubis dopés au fer sont étudiés. Ils ont la même concentration en chrome mais des teneurs en fer différentes (table II - 1).

Echantillon	Concentration	
	Cr^{3+}	Fe^{3+}
III 1Fe	180×10^{-6}	35×10^{-6}
III 2Fe	180×10^{-6}	95×10^{-6}
III 3Fe	180×10^{-6}	180×10^{-6}

Table II - 1

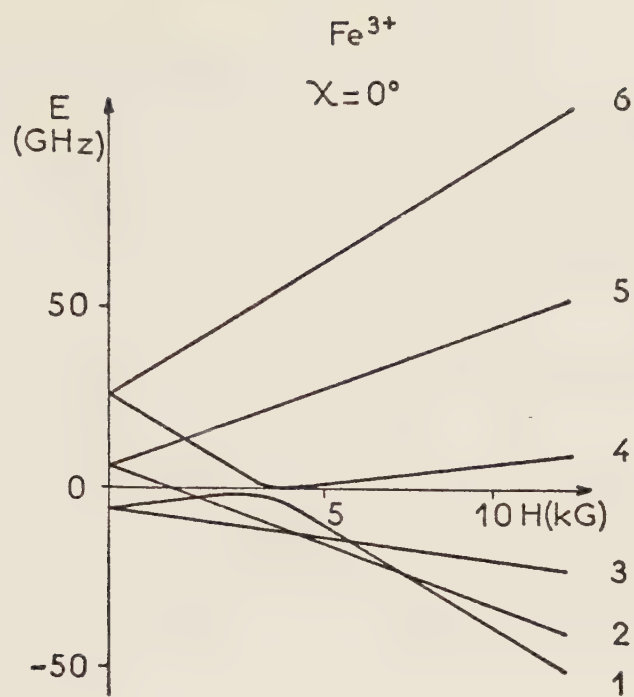


Figure II_1

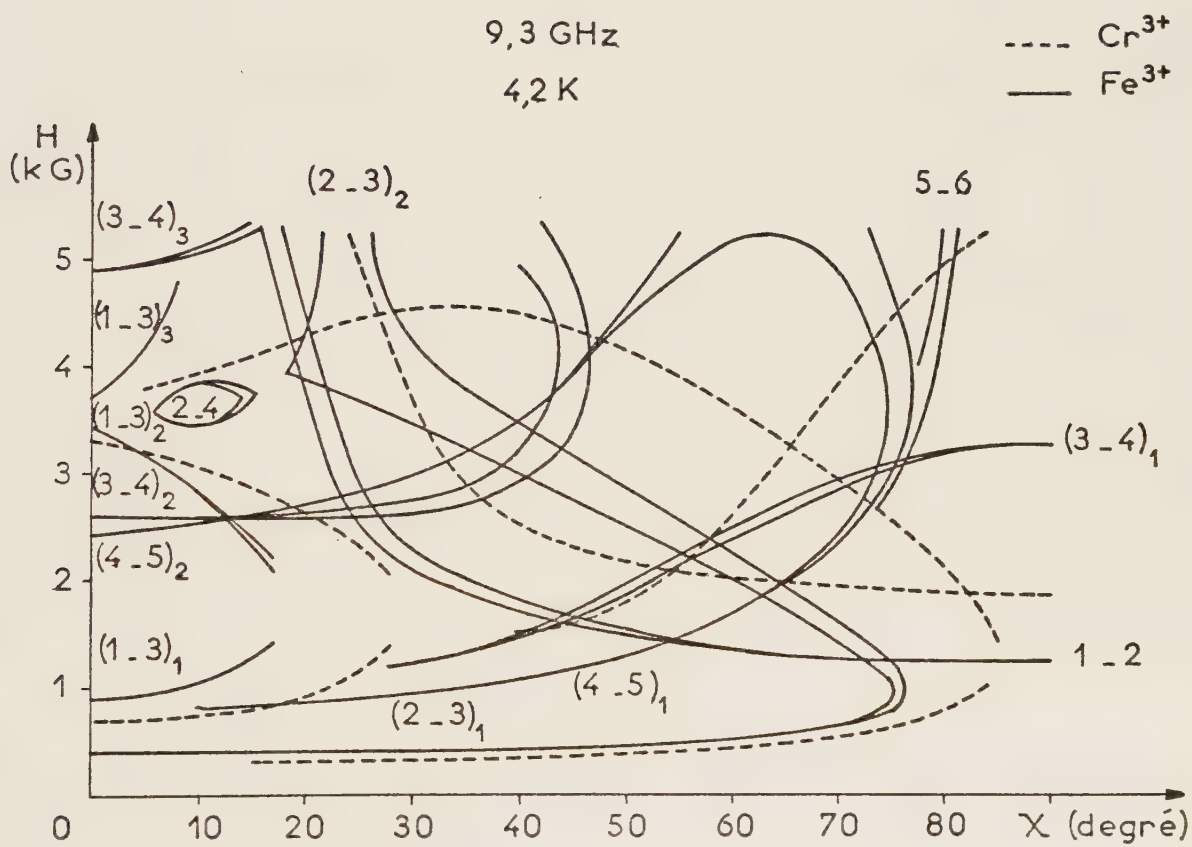


Figure II_2

Pour chacune des transitions de Cr^{3+} , nous avons mesuré en fonction de l'orientation χ , la constante de temps T_{1m} à la fin de la courbe de réapparition du signal de RPE. L'amplitude de cette constante de temps est faible, d'autant plus faible que la concentration en fer augmente, et il est quelquefois difficile de déterminer T_{1m} avec précision.

Les mesures ont été effectuées en faisant tourner le champ magnétique dans un plan très voisin du plan $(10\bar{1}0)$.

Pour toutes les transitions de Cr^{3+} , la présence du fer produit une réduction générale de T_{1m} quelle que soit l'orientation χ . De plus, pour une même concentration en chrome, T_{1m} diminue lorsque la teneur en ions Fe^{3+} augmente.

1 - Transition 1 - 3 champ faible

La figure II - 3 représente, pour cette transition, les courbes T_{1m} en fonction de χ obtenues pour les trois échantillons. Le diagramme des raies de Cr^{3+} et de Fe^{3+} (figure II - 2) indique deux croisements. L'un, à $\chi = 16^\circ$, avec la raie $(4 - 5)_1$ de Fe^{3+} ($\nu_{13} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(45)_1} \text{Fe}^{3+}$) n'entraîne pas d'effet sur les courbes $T_{1m}(\chi)$. L'autre à $\chi \approx 25^\circ$ avec la raie $(3 - 4)_1$ de Fe^{3+} est très proche d'un processus de cross relaxation harmonique de l'ion Cr^{3+} ($\nu_{13} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(34)_1} \text{Fe}^{3+} \approx \nu_{34} \text{Cr}^{3+}$). Pour cette orientation, il apparaît un minimum sur les courbes tracées pour les échantillons III 1Fe et III 2Fe.

Nous observons, pour $\chi = 21^\circ$, un minimum qui s'élargit lorsque la concentration en fer augmente. Il ne correspond pas à une intersection avec une raie de Fe^{3+} .

2 - Transition 1 - 3 champ fort

Les résultats obtenus pour nos trois rubis sont indiqués sur la figure II - 4. L'égalité des fréquences de résonance des raies 1 - 3 champ fort de Cr^{3+} et $(1 - 3)_2$ de Fe^{3+} , pour $\chi = 3\ 1/2^\circ$, se traduit par un minimum sur toutes les courbes. Au voisinage de $\chi = 20^\circ$, il en est de même pour l'ensemble des croisements avec les raies $(4 - 5)_2$ ($\chi = 19^\circ$) et

$(3 - 4)_2$ ($\chi = 19\ 3/4^\circ$ et $\chi = 21^\circ$) de Fe^{3+} . Le minimum s'accroît à mesure que la teneur en ions Fe^{3+} croît.

3 - Transition 1 - 2

Les six premières intersections, notées à partir de $\chi = 0^\circ$ sur la figure II - 2, de la raie 1 - 2 étudiée avec les raies $(2 - 3)_2$ ($\chi = 32^\circ$), $(4 - 5)_2$ ($\chi = 33\ 1/2^\circ$), $(3 - 4)_2$ ($\chi = 35\ 1/2^\circ$ et $\chi = 37^\circ$) et $(3 - 4)_1$ ($\chi = 53^\circ$ et $\chi = 54\ 1/2^\circ$) de Fe^{3+} n'apparaissent pas nettement sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ de la figure II - 5. Elles se trouvent proches d'orientations pour lesquelles ont lieu des processus de cross relaxation harmonique à deux et trois spins de l'ion Cr^{3+} : $\chi = 31\ 1/2^\circ$ ($2\nu_{12} = \nu_{34}$), $\chi = 34\ 1/2^\circ$ ($\nu_{12} = 2\nu_{23}$), $\chi = 39^\circ$ ($2\nu_{12} = \nu_{24}$) et $\chi = 54\ 3/4^\circ$ ($\nu_{12} = \nu_{34}$).

Il existe, pour $\chi = 62^\circ$, un minimum très marqué. Il ne semble pas être dû aux phénomènes de CRR qui se produisent pour $\chi = 59\ 3/4^\circ$

($\nu_{12} \text{ Cr}^{3+} = \nu_{(23)_2} \text{ Fe}^{3+}$) et $\chi = 65^\circ$ ($\nu_{12} \text{ Cr}^{3+} = \nu_{(45)_1} \text{ Fe}^{3+} = \nu_{(23)_2} \text{ Fe}^{3+}$).

4 - Transition 2 - 3 champ fort

Des extremums, sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ tracées pour la transition 2 - 3 champ fort (figure II - 6), correspondent à des processus de CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} . Ils sont observés pour les orientations déterminées à partir du diagramme des raies des deux ions considérés (figure II - 2). Etudions les minimums les plus importants.

L'égalité des fréquences de résonance ν_{23} et ν_{12} de Cr^{3+} , pour $\chi = 27\ 1/2^\circ$, se traduit par un petit maximum de T_{1m} avec un minimum de chaque côté, mais le minimum observé pour $\chi = 28\ 1/4^\circ$ est amplifié par le croisement avec la raie $(2 - 3)_2$ de Fe^{3+} .

Les intersections des raies des deux ions se produisent dans certaines régions, à moins d'un degré d'intervalle. Elles paraissent donner lieu, dans ces conditions, à un seul minimum bien prononcé. Nous observons ceci à $\chi = 48^\circ$ où $\nu_{23} \text{ Cr}^{3+} = \nu_{(34)_2} \text{ Fe}^{3+}$ ($\chi = 46\ 1/2^\circ$) et $\nu_{23} \text{ Cr}^{3+} = \nu_{(45)_2} \text{ Fe}^{3+}$

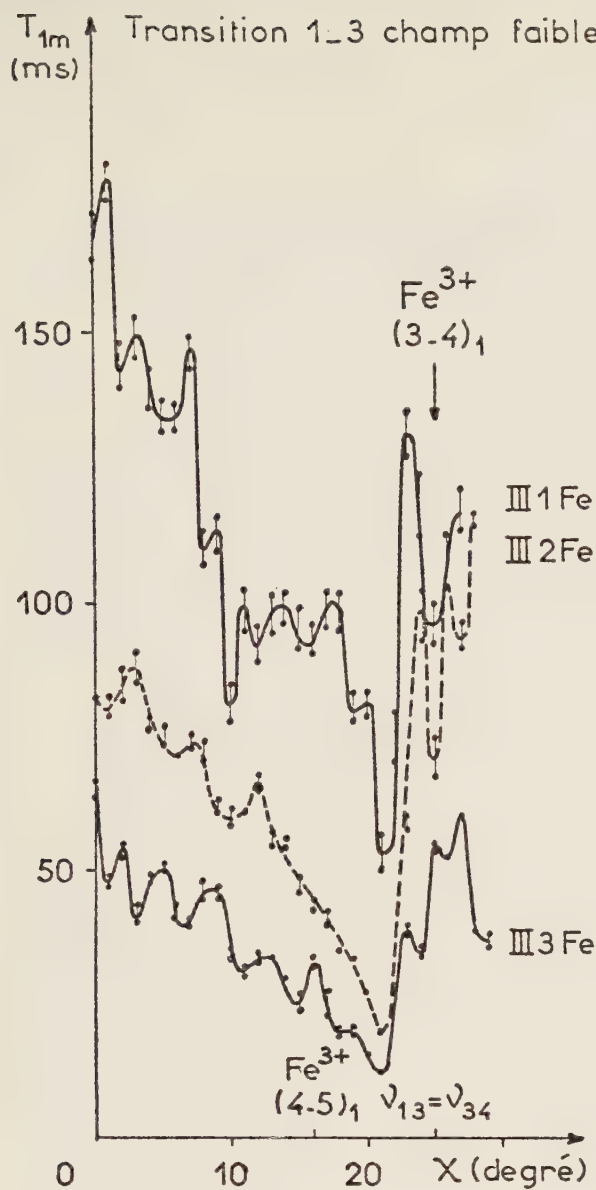


Figure II.3

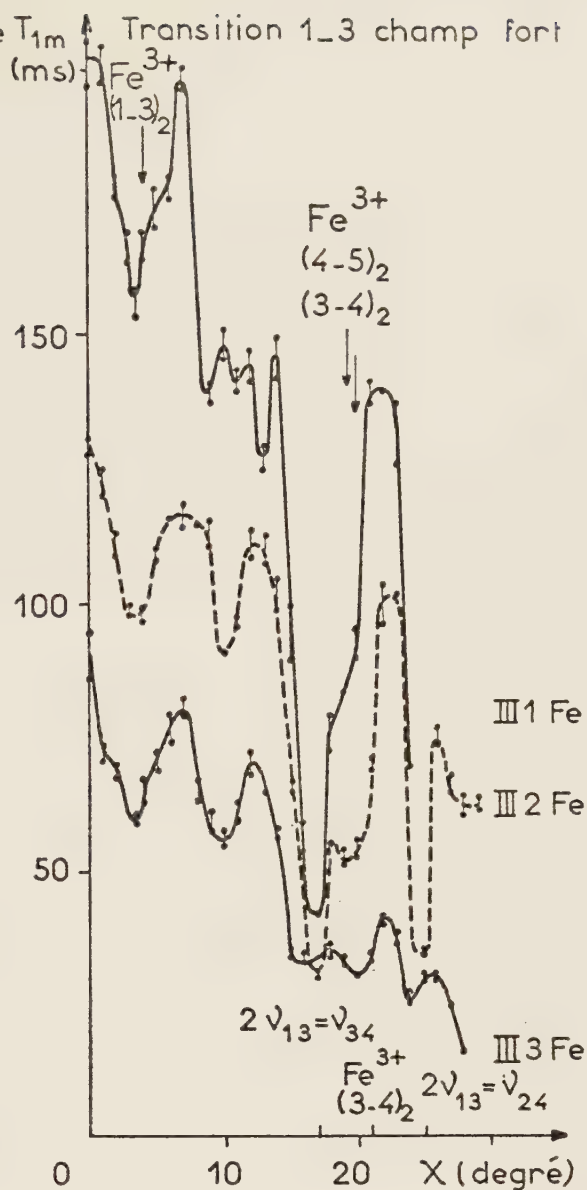


Figure II.4

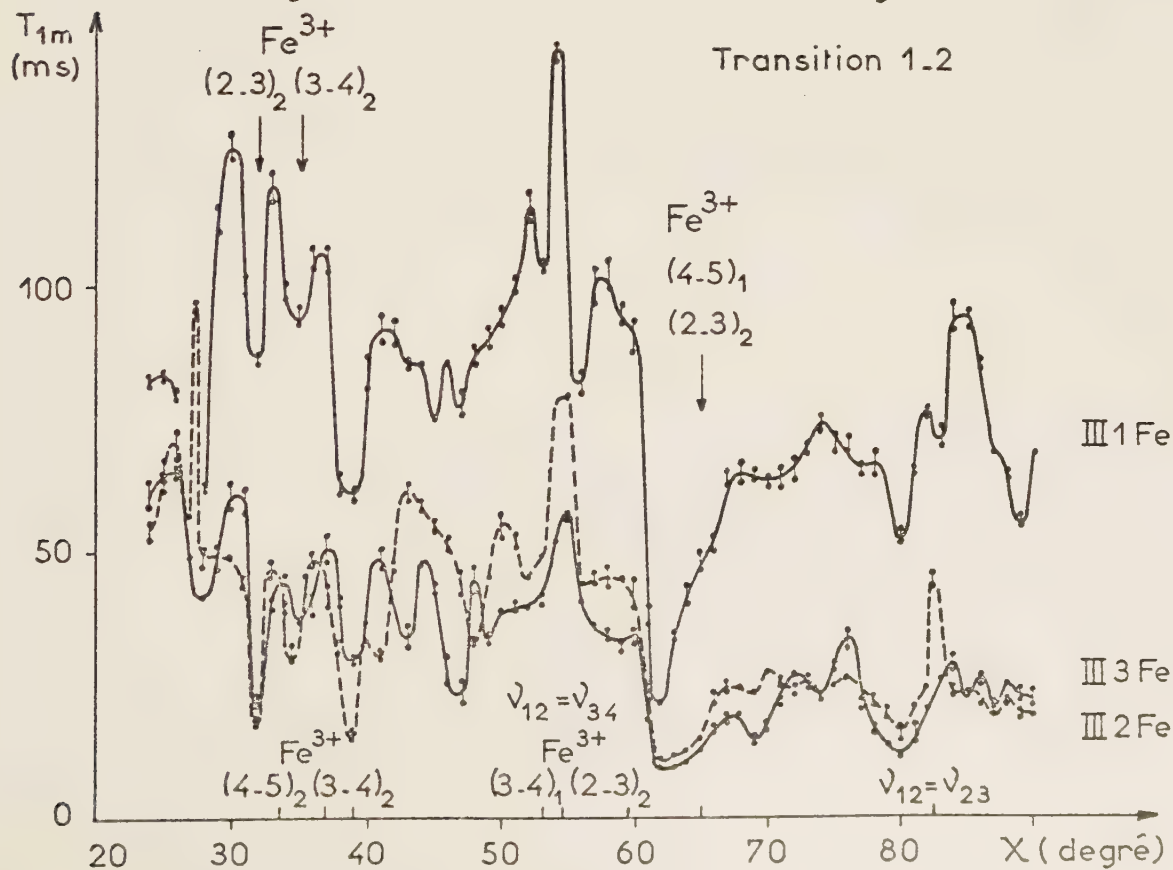


Figure II.5

($\chi = 47 \frac{1}{4}^\circ$ et $\chi = 48^\circ$), et à $\chi = 71^\circ$ où $\nu_{23} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(34)_1} \text{Fe}^{3+}$
 ($\chi = 70 \frac{3}{4}^\circ$ et $\chi = 71 \frac{1}{4}^\circ$), $\nu_{23} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(45)_1} \text{Fe}^{3+}$ ($\chi = 72 \frac{3}{4}^\circ$ et
 $\chi = 73 \frac{1}{4}^\circ$) et $\nu_{23} \text{Cr}^{3+} = \nu_{56} \text{Fe}^{3+}$ ($\chi = 73 \frac{3}{4}^\circ$).

Les courbes présentent pour $\chi = 54^\circ$ et $\chi = 57^\circ$ deux minimums. Ils sont plus accentués pour l'échantillon III 3Fe, le plus concentré en ions Fe^{3+} . Ils ne peuvent s'expliquer par la CRR due à des croisements de raies de Cr^{3+} et de Fe^{3+} .

5 - Transition 3 - 4

La transition 3 - 4 est étudiée avec les rubis III 2Fe et III 3Fe (figure II - 7). Le processus, $\nu_{34} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(34)_1} \text{Fe}^{3+}$ pour $\chi = 55^\circ$, se produit en même temps que la cross relaxation harmonique à deux spins de Cr^{3+} ($\nu_{34} = \nu_{12}$). Il ne peut être observé. Les autres intersections des raies de Cr^{3+} et de Fe^{3+} donnent lieu, en général, à des minimums nets. Le premier, obtenu pour $\chi \approx 57^\circ$, est dû à $\nu_{34} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(23)_2} \text{Fe}^{3+}$ ($\chi = 56^\circ$ et $\chi = 58^\circ$) et $\nu_{34} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(34)_1} \text{Fe}^{3+}$ ($\chi = 58 \frac{1}{2}^\circ$). Il s'élargit lorsque la concentration en fer augmente. Le second, observé pour $\chi = 73 \frac{1}{2}^\circ$, est attribué à $\nu_{34} \text{Cr}^{3+} = \nu_{(45)_1} \text{Fe}^{3+}$. Le dernier, noté pour $\chi \approx 80^\circ$, correspond à $\nu_{34} \text{Cr}^{3+} = \nu_{56} \text{Fe}^{3+}$ ($\chi = 79 \frac{1}{4}^\circ$ et $\chi = 80 \frac{3}{4}^\circ$) et à $2\nu_{34} = \nu_{12}$ à l'intérieur de Cr^{3+} . Il présente les plus faibles valeurs de T_{1m} mesurées pour cette transition.

CONCLUSION

Cette étude de la relaxation de Cr^{3+} , dans des échantillons de rubis dopés au fer, montre que pour toutes les raies de Cr^{3+} la présence du fer, même en très faible quantité, provoque une diminution de la constante de temps mesurée pour Cr^{3+} pour toutes les transitions. Des minimums de T_{1m} sont observés en de nombreux points de croisement des raies de Cr^{3+} avec celles de Fe^{3+} . D'autres minimums du temps de relaxation de Cr^{3+} ne peuvent être expliqués par la CRR à deux spins de Cr^{3+} avec Fe^{3+} , mais cependant semblent dus à la

présence du fer dans nos rubis. Citons en particulier ceux observés pour $\chi = 21^\circ$ lors de l'étude de la transition 1 - 3 champ faible et $\chi = 62^\circ$ pour la raie 1 - 2.

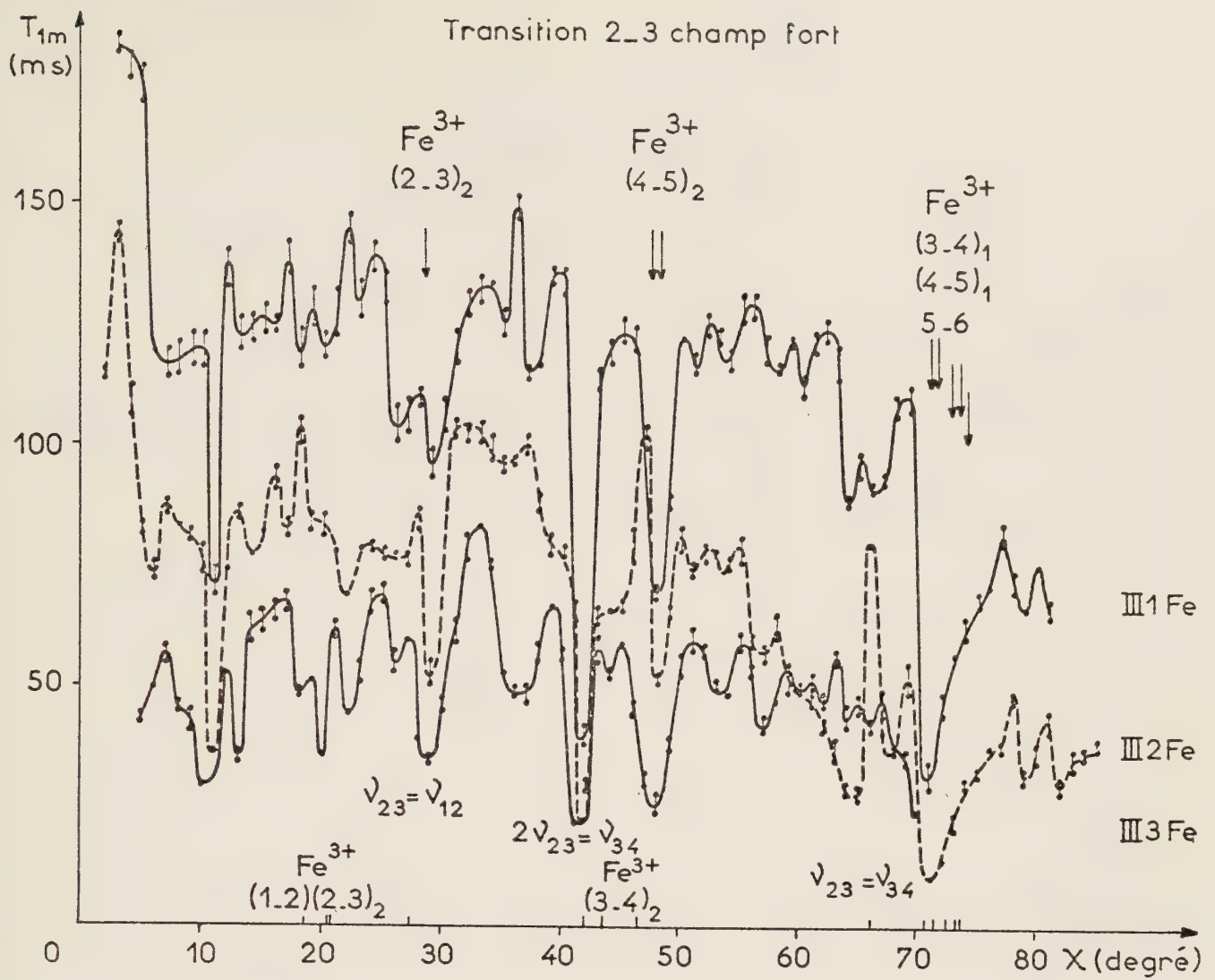


Figure II.6

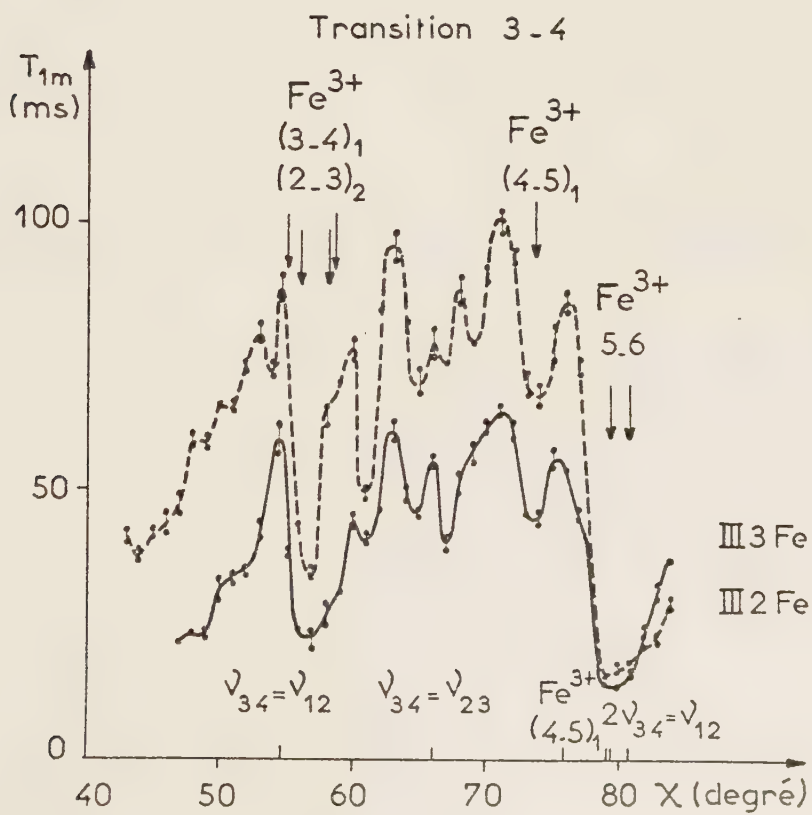


Figure II.7

CHAPITRE II - 2

CROSS RELAXATION RESONNANTE DE Cr^{3+} AVEC Fe^{2+} , DE Fe^{3+} AVEC Fe^{2+} :

DETECTION DE L'ION Fe^{2+}

Depuis 1968, l'ion Fe^{2+} dans l'alumine a été l'objet de nombreuses recherches. Tout d'abord nous présentons les premiers travaux publiés sur ce sujet. Nous exposons ensuite nos résultats sur la cross relaxation résonnante de Fe^{2+} avec Cr^{3+} et Fe^{3+} . Enfin, nous rapportons les études faites après 1971, en particulier celles que Moore et al(37) ont effectuées par RPE induite par le champ électrique.

I - PREMIERS TRAVAUX PUBLIES SUR L'ION Fe^{2+} DANS L'ALUMINE

En 1968, Stevens et Walsh (38) ont fait une étude théorique de cet ion dans l'alumine. Ils ont supposé que l'ion Fe^{2+} était substitué à un ion Al^{3+} dans le réseau et que la composante du champ trigonal était plus importante que le couplage spin-orbite. L'état fondamental est alors un doublet de non-Kramers, à 100 cm^{-1} au-dessous de l'état excité le plus proche, avec $g_{\perp} = 0$. Ils ont trouvé que le temps de relaxation de l'ion Fe^{2+} était long. L'ion Fe^{2+} devait donc être difficile à observer par RPE ($g_{\perp} = 0$) et par RPA (temps de relaxation long).

Mais en 1969, Lewiner et al (39) ont détecté par RPA l'ion Fe^{2+} dans un échantillon d'alumine dopée au fer, à 4,2 K et 9,37 GHz. Ils ont obtenu une raie dissymétrique, abrupte du côté des champs élevés (figure II - 8), qu'ils ont attribuée à la transition $\Delta M = 2$ de l'ion Fe^{2+} . La dépendance angulaire du champ magnétique H au sommet de cette raie est en $(\cos \chi)^{-1}$. Elle est tracée sur la figure II - 9, pour 9,3 GHz.

Lewiner et al ont écrit l'hamiltonien de spin effectif, habituellement utilisé pour la plupart des ions $3d^n$ dans l'alumine :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S'_z + g_{\perp} \beta (H_x S'_x + H_y S'_y) + D [S_z'^2 - S'(S'+1)/3] \quad (\text{II} - 1)$$

avec $S' = 1$ et $g_{\parallel} = g_{\perp}$.

Ils ont obtenu : $g = 3,40 \pm 0,04$ et $D = -6 \text{ cm}^{-1}$.

En 1971, Ganapol'skii (40) a aussi publié un article sur la détection de l'ion Fe^{2+} dans Al_2O_3 par RPA. Mais il trouvait D positif et égal à $4,2 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Les études ultérieures ont confirmé ce signe pour D. La valeur de g, qu'il donnait, était de 3,42. Il proposait un hamiltonien de spin similaire comprenant en plus un terme en $E (S_x^2 - S_y^2)$ avec E/h très inférieur à 9,4 GHz. Il pensait qu'une distorsion trigonale, faible par rapport au couplage spin-orbite, pouvait expliquer l'état fondamental. La valeur de g obtenue est très voisine de celle trouvée pour Fe^{2+} dans MgO par Low et Weger (41) : $3,428 \pm 0,002$.

Pour $\chi = 0^\circ$, les niveaux d'énergie de Fe^{2+} dans l'alumine sont représentés sur la figure II - 10.

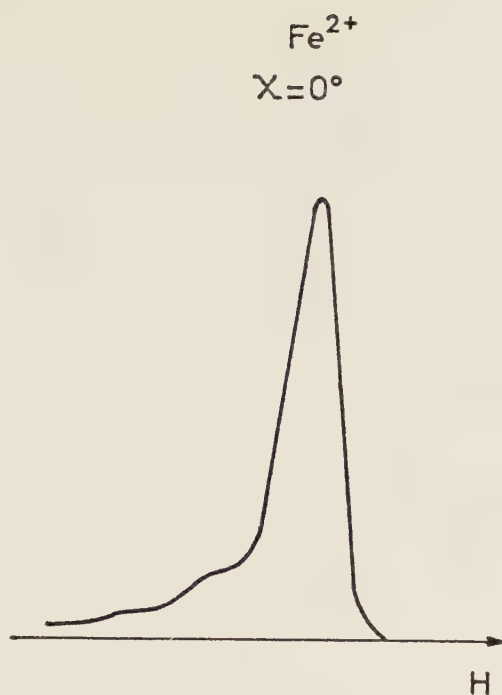


Figure II_8

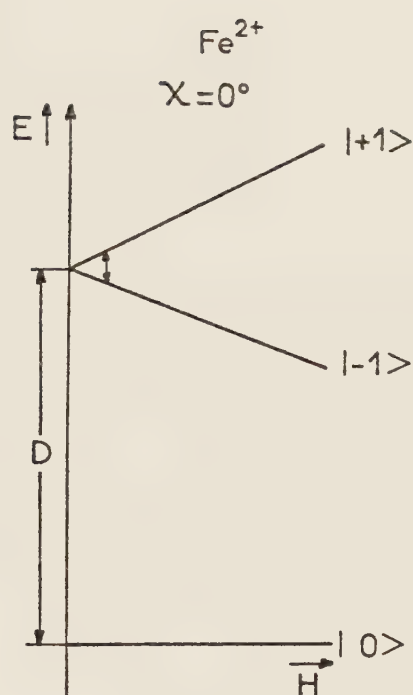


Figure II_10

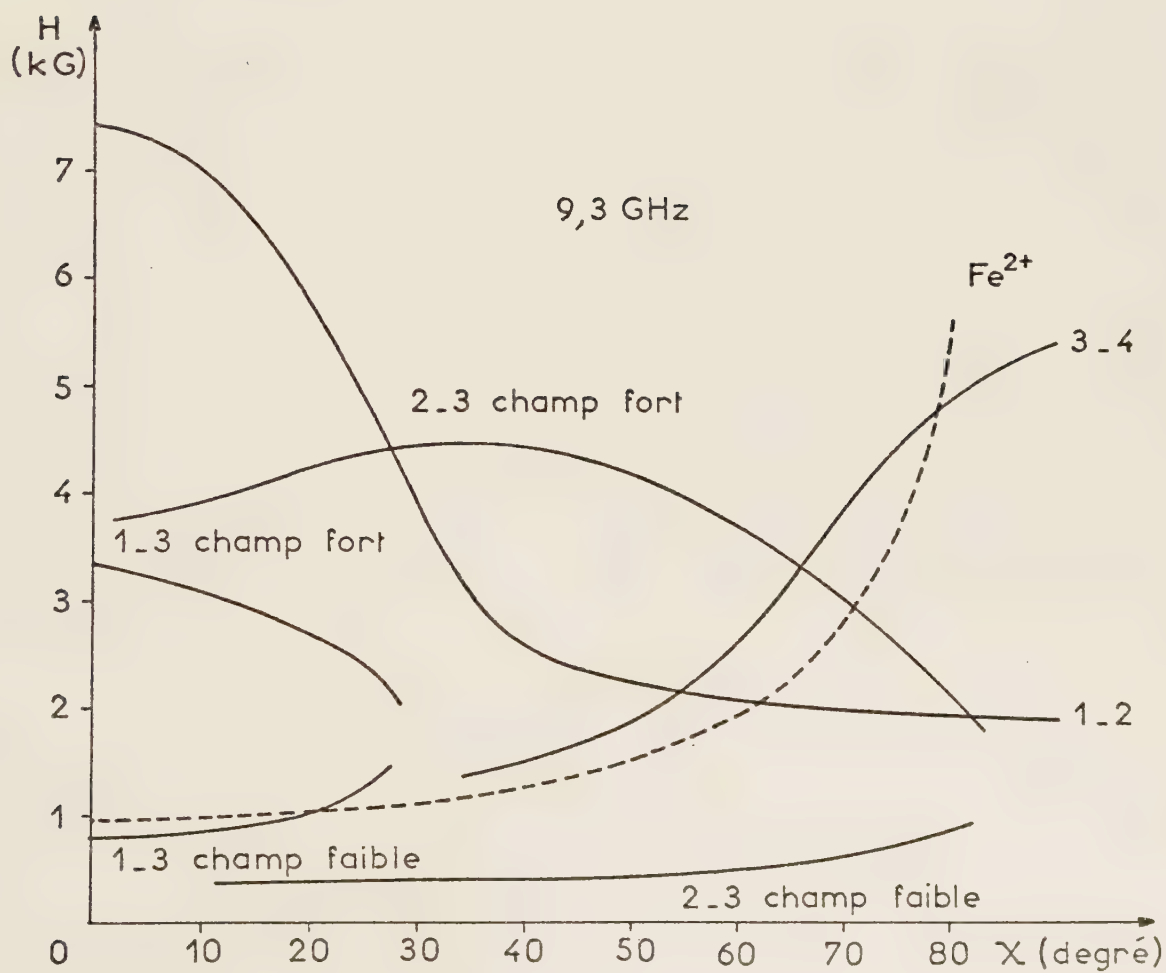


Figure II_9

II - DETECTION DE L'ION Fe^{2+} PAR CROSS RELAXATION RESONNANTE

1 - Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Fe^{2+}

a - Relaxation de Cr^{3+} dans un rubis dopé au silicium : première ----- détection de l'ion Fe^{2+} par une méthode de RPE -----

Un échantillon de concentration en chrome voisine de 250×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} a été fabriqué avec une poudre contenant 5×10^{-3} ion Si^{4+} /ion Al^{3+} pour essayer d'introduire des ions Cr^{2+} par compensation de charge. Il est noté III Si.

Les courbes représentant la constante de temps T_{1m} mesurée à la fin de la relaxation de l'ion Cr^{3+} dans ce cristal en fonction de l'orientation χ sont tracées pour les transitions 1 - 3 champ faible, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 sur les figures II - 11 à II - 14.

La comparaison des courbes $T_{1m}(\chi)$ ainsi obtenues avec celles du rubis pur de même concentration en chrome, Ve 250, ne montre pas la diminution importante de T_{1m} attendue (42) si l'échantillon contenait des ions Cr^{2+} . Une étude en RPA, faite à Nottingham sur certains de nos rubis dopés au silicium, a confirmé l'absence d'ions Cr^{2+} dans ces cristaux.

La transition 1 - 3 champ faible est la plus affectée par l'introduction d'ions Si^{4+} dans le rubis. Pour $\chi = 0^\circ$, T_{1m} prend la valeur de 190 ms au lieu de 520 ms mesurée dans le cristal Ve 250. Pour les autres transitions, la diminution du temps de relaxation par rapport au rubis pur correspondant s'accroît dans certaines régions : χ supérieur à 60° pour la transition 1 - 2, χ supérieur à 63° pour la raie 2 - 3 champ fort et χ inférieur à 56° pour la transition 3 - 4.

Mais un résultat très important ressort de cette étude. Les courbes $T_{1m}(\chi)$ montrent très nettement trois minimums :

- $\chi = 21^\circ$, transition 1 - 3 champ faible
- $\chi = 62 \frac{1}{2}^\circ$, transition 1 - 2
- $\chi = 71^\circ$, transition 2 - 3 champ fort.

Ces trois positions, notées sur le diagramme des raies de Cr^{3+} , se trouvent sur une courbe $H(\chi)$ variant en $(\cos \chi)^{-1}$.

Mais ces trois minimums ont déjà été observés dans le cas de rubis dopés au fer. L'un d'entre eux, à $\chi = 71^\circ$, lors de l'étude de la transition 2 - 3 champ fort a été attribué à la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} . Or le rubis dopé au silicium contient très peu d'ions Fe^{3+} , et ses courbes $T_{1m}(\chi)$ présentent de très faibles accidents à certains croisements de raies de Cr^{3+} et de Fe^{3+} . Donc, l'ion Fe^{3+} ne paraît pas responsable de ce minimum.

De plus, la loi en $(\cos \chi)^{-1}$ coupant le diagramme $H(\chi)$ de Cr^{3+} à $\chi = 21^\circ$, $62\ 1/2^\circ$ et 71° rencontre la raie 3 - 4 à $\chi = 79^\circ$. La figure II - 14 montre un minimum de T_{1m} pour cette orientation. Il se produit dans les conditions de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} ($2\nu_{34} = \nu_{12}$) et de CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} ($\nu_{34} \text{Cr}^{3+} = \nu_{56} \text{Fe}^{3+}$).

Cette diminution de T_{1m} peut être due à la présence d'ions Fe^{2+} obtenus par compensation de charge avec Si^{4+} . En effet, les orientations signalées correspondent aux intersections de la transition $\Delta M_S = 2$ de l'ion Fe^{2+} avec celles de l'ion Cr^{3+} (figure II - 9).

b - Relaxation de Cr^{3+} dans des rubis dopés au fer et au silicium :

confirmation de la présence de l'ion Fe^{2+}

Afin de s'assurer que les minimums observés sont bien attribuables à la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} , nous essayons de favoriser la présence de l'ion Fe^{2+} dans les rubis. Pour cela, trois échantillons de rubis dopés à la fois au fer et au silicium sont fabriqués. Ils ont sensiblement la même teneur en chrome. Leurs concentrations en ions Cr^{3+} et Fe^{3+} sont données dans la table II - 2. Nous n'avons pas le dosage du silicium dans les cristaux, aussi nous indiquons seulement les quantités d'ions Si^{4+} introduites dans les poudres initiales.

Transition 1_3 champ faible

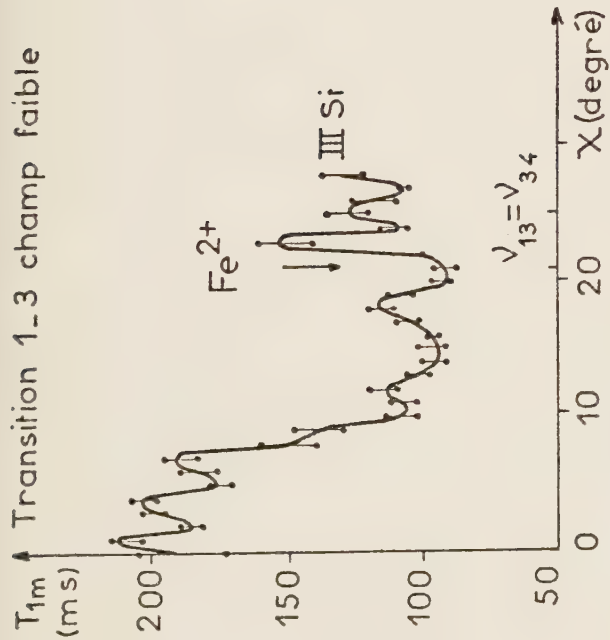


Figure II_11

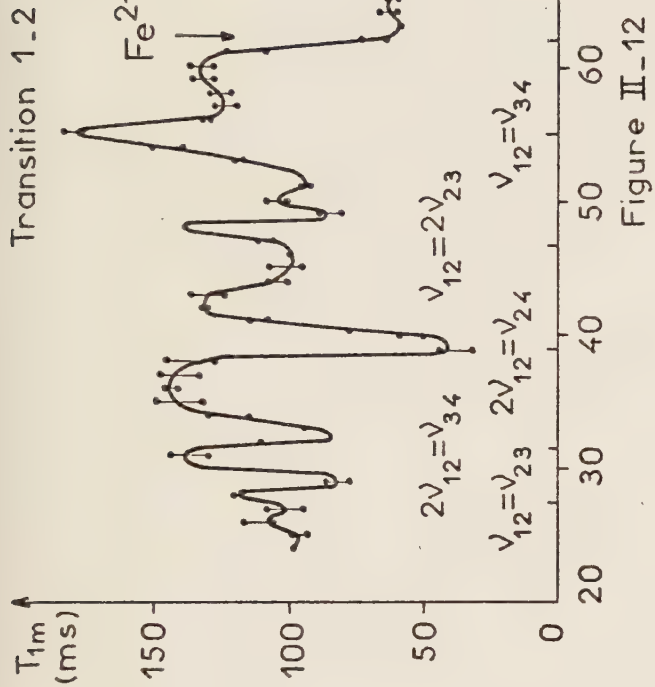


Figure II_12

Transition 2_3 champ fort

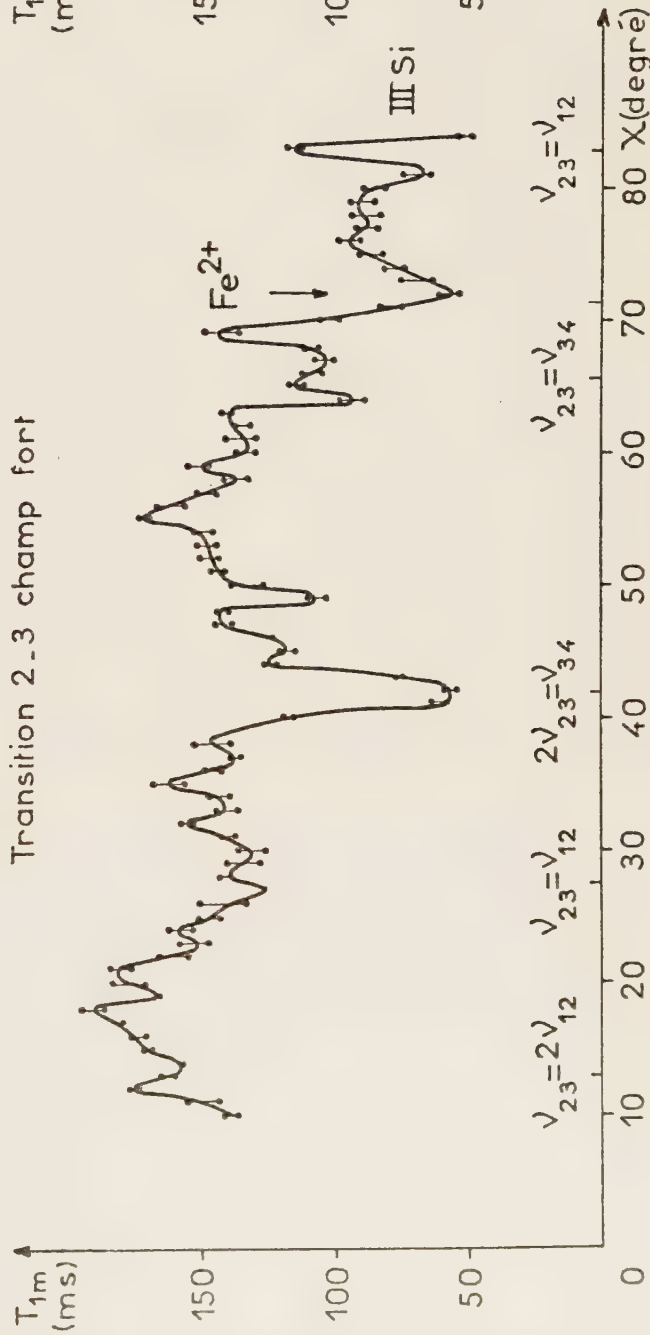


Figure II_13

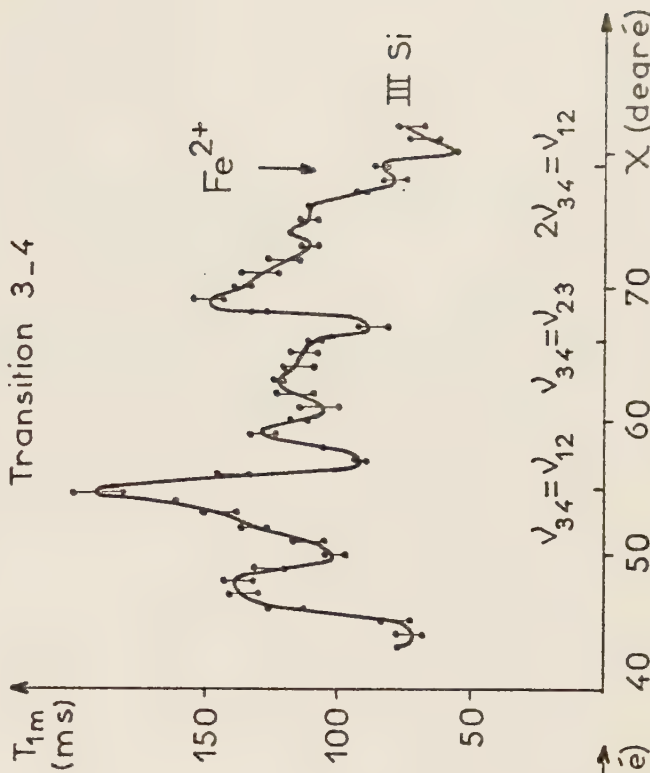


Figure II_14

Echantillon	Concentration		
	Cr^{3+} (dans le cristal)	Fe^{3+} (dans le cristal)	Si^{4+} (dans la poudre)
III 1 Fe Si	230×10^{-6}	25×10^{-6}	625×10^{-6}
III 2 Fe Si	230×10^{-6}	50×10^{-6}	1250×10^{-6}
III 3 Fe Si	230×10^{-6}	80×10^{-6}	2500×10^{-6}

Table II - 2

Etant donnée leur teneur en ions Cr^{3+} , ils sont comparés au rubis dopé au silicium III Si et au rubis pur correspondant Ve 250.

- Variation du temps de relaxation avec l'orientation

Pour ces trois échantillons, nous traçons aussi les courbes représentant les variations de T_{1m} en fonction de l'orientation χ , pour les transitions 1 - 3 champ faible (figure II - 15), 1 - 2 (figure II - 16), 2 - 3 champ fort (figure II - 17) et 3 - 4 (figure II - 18).

La présence simultanée du fer et du silicium entraîne, plus particulièrement pour les rubis III 2 Fe Si et III 3 Fe Si, une nette diminution de T_{1m} pour toutes les raies. Les constantes de temps les plus faibles sont obtenues pour le cristal III 3 Fe Si, le plus concentré en fer et en silicium.

Les mesures ont été faites avec le champ magnétique H tournant dans un plan compris entre les plans $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$. Ceci explique que les extremums dus à la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} sont légèrement déplacés sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ par rapport à ceux trouvés dans le cas des rubis dopés au fer seulement. De plus, ils sont moins importants, la teneur en ions Fe^{3+} étant ici en moyenne plus faible.

Les minimums attendus aux croisements des raies de Cr^{3+} et de Fe^{2+} ,

c'est-à-dire pour les orientations χ_c indiquées dans la table II - 3, sont très accentués. Ils s'élargissent lorsque les teneurs en fer et en silicium augmentent, donc lorsque la concentration en ions Fe^{2+} croît.

Les temps de relaxation mesurés en ces orientations χ_c , pour les trois échantillons, sont donnés dans la table II - 3. Ceux déterminés, dans les mêmes conditions, pour le rubis pur Ve 250, le rubis dopé au silicium et les trois rubis dopés au fer sont aussi indiqués à titre de comparaison.

Transition		1 - 3 champ faible	1 - 2	2 - 3 champ fort	3 - 4
χ_c (degré)		21	62 1/2	71	79
T_{1m} (ms)	Ve 250	240	150	165	180
	III Si	90	60	60	56
	III 1 Fe	53,5	22	32	—
	III 2 Fe	20	10	11	16
	III 3 Fe	12	9,0	—	13
	III 1FeSi	18,5	14,5	14,5	13
	III 2FeSi	9,0	7,0	6,0	5,5
	III 3FeSi	6,0	3,0	2,5	3,5

Table II - 3

Les valeurs de T_{1m} , notées pour $\chi = \chi_c$, diminuent lorsque le nombre d'ions Fe^{2+} augmente. Elles sont plus faibles que celles obtenues dans les conditions de CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} ou harmonique à l'intérieur de Cr^{3+} , et traduisent ainsi la CRR avec un ion relaxant plus vite que Fe^{3+} . L'échantillon III 3 Fe Si contenant 80×10^{-6} ion Fe^{3+} /ion Al^{3+} donne à χ_c des constantes de temps inférieures à celles trouvées, dans les mêmes conditions, pour le rubis dopé seulement au fer le plus concentré (180×10^{-6} ion Fe^{3+} /ion Al^{3+}).



Figure II.15

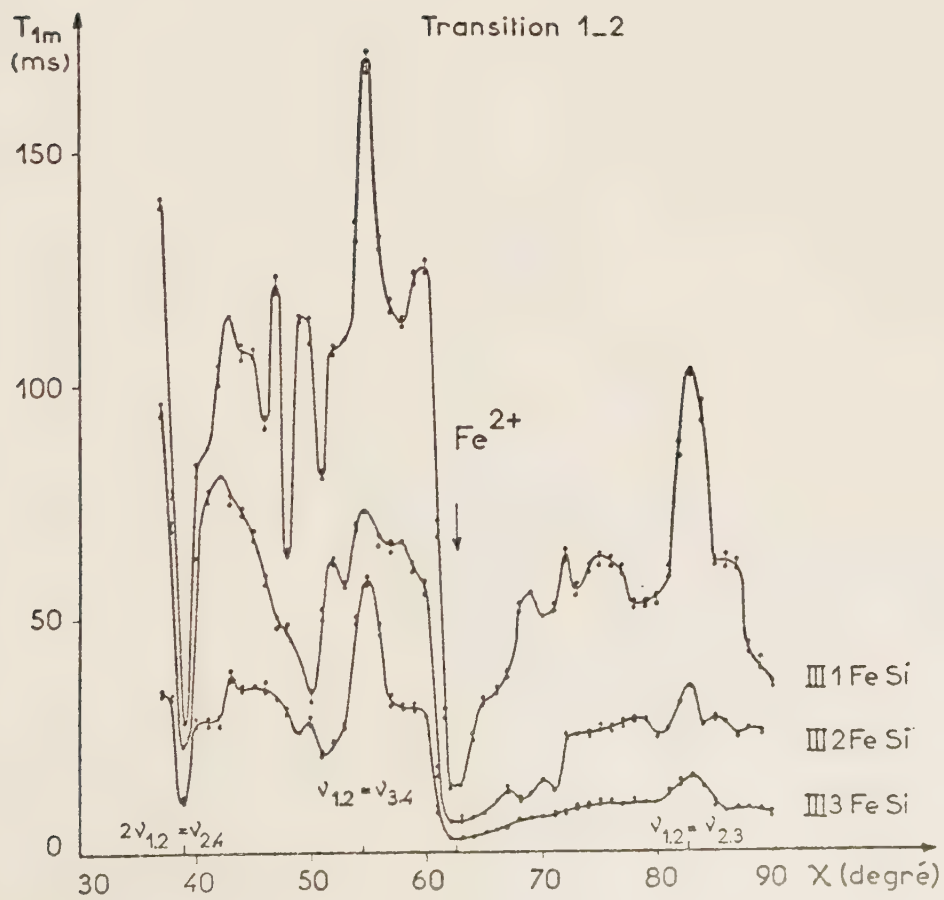


Figure II.16

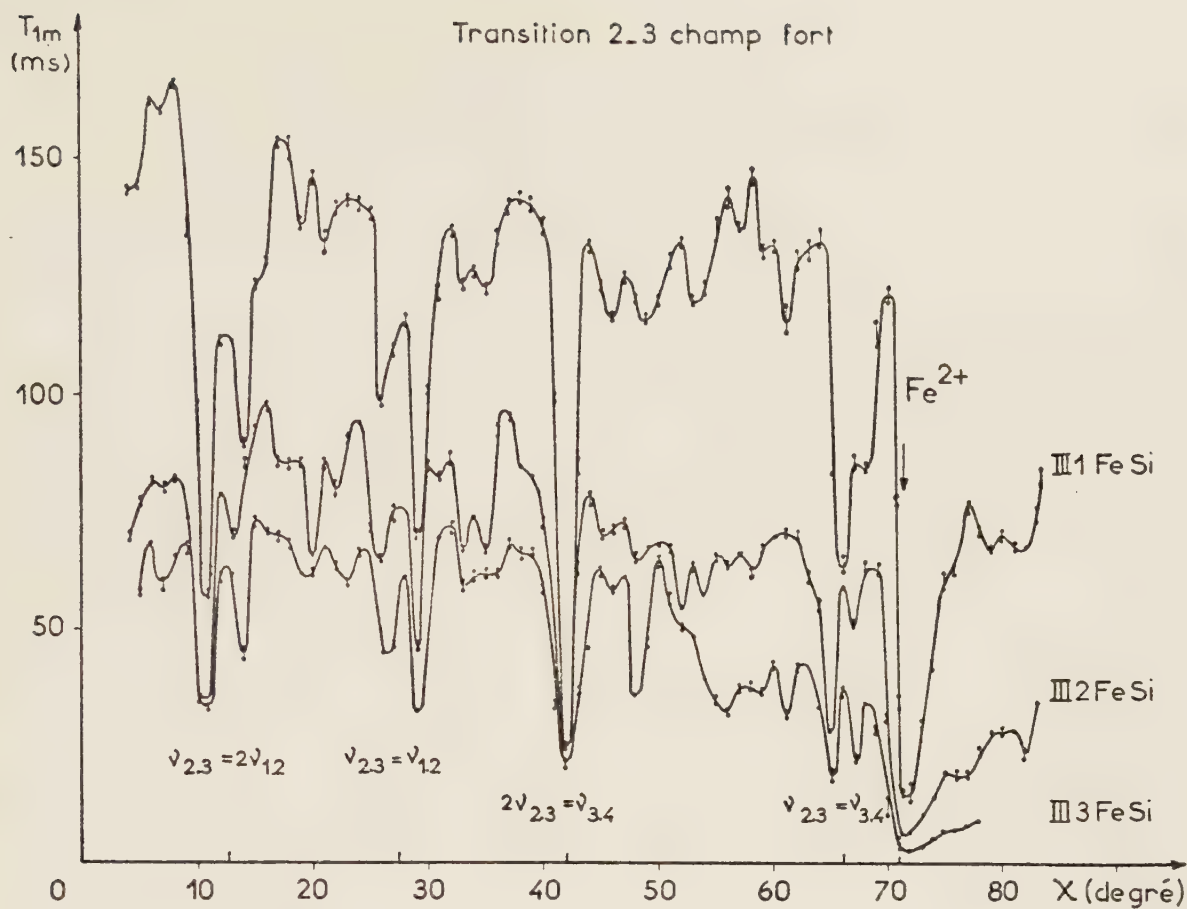


Figure II.17

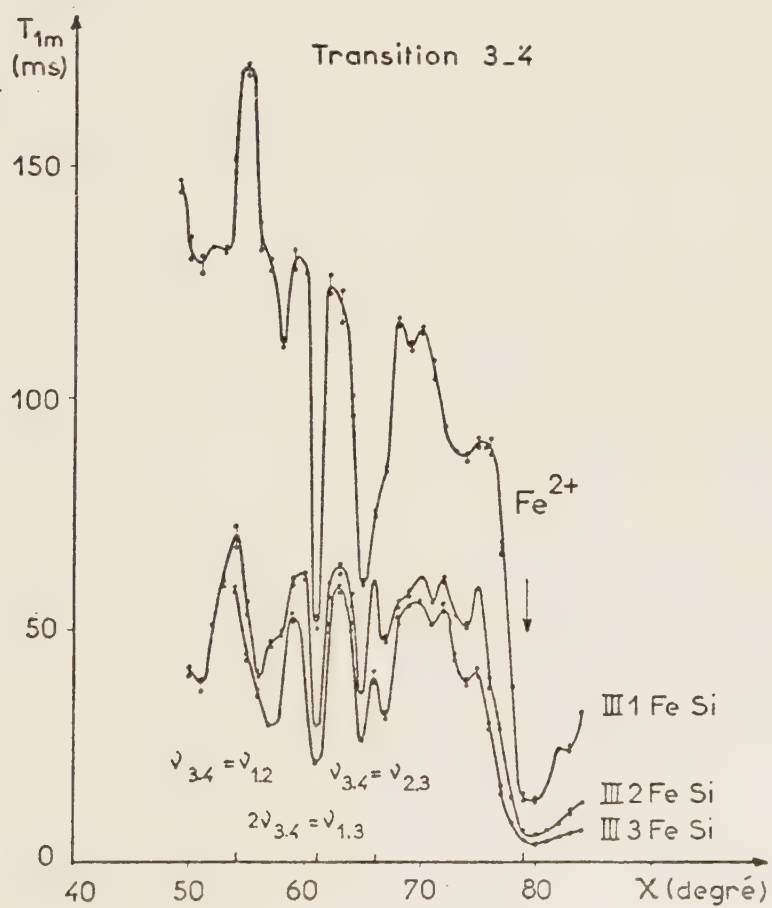


Figure II.18

- Forme des minimums de $T_{lm}(\chi)$ attribués à la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+}

Ces minimums ont une dissymétrie bien évidente, en accord avec la forme de la raie de RPA de l'ion Fe^{2+} .

Pour la transition 1 - 3 champ faible, le minimum se traduit d'abord par une diminution lente de T_{lm} depuis $\chi = 0^\circ$ jusqu'à $\chi_c = 21^\circ$, puis une augmentation rapide de T_{lm} pour une variation $\Delta\chi$ égale à 2° seulement. Le croisement de la raie 1 - 3 champ faible de Cr^{3+} avec la raie de Fe^{2+} est représenté sur la figure II - 19 (a) pour expliquer la forme du minimum correspondant.

Pour les transitions 2 - 3 champ fort, 1 - 2 et 3 - 4, il apparaît pour χ croissant, d'abord une diminution rapide de T_{lm} sur des intervalles $\Delta\chi$ égaux à 2° pour les deux premières raies et $\Delta\chi$ égal à 5° pour la transition 3 - 4, puis une augmentation lente de T_{lm} . La figure II - 19 (b) montre l'intersection de la raie 1 - 2 avec la raie de Fe^{2+} et rappelle le minimum de $T_{lm}(\chi)$ correspondant.

La forme des minimums de $T_{lm}(\chi)$ dépend de la largeur des raies de Cr^{3+} et de Fe^{2+} en leur point de croisement et de l'angle entre les courbes isofréquences de Cr^{3+} et de Fe^{2+} quand $\chi = \chi_c$.

Les largeurs des raies de résonance de Cr^{3+} sont presque les mêmes pour la transition 1 - 3 champ faible lorsque $\chi_c = 21^\circ$ et pour la raie 1 - 2 lorsque $\chi_c = 62\ 1/2^\circ$. Mais la largeur de la raie de Fe^{2+} pour $\chi_c = 62\ 1/2^\circ$ est approximativement quatre fois la largeur à $\chi_c = 21^\circ$ (43) (figure II - 19 (a) et (b)). Cependant, l'angle entre les courbes isofréquences considérées de Cr^{3+} et de Fe^{2+} est approximativement quatre fois plus grand pour $\chi_c = 62\ 1/2^\circ$ que pour $\chi_c = 21^\circ$. Les deux facteurs s'équilibrent ainsi, et de ce fait les largeurs observées des minimums sont très similaires pour l'échantillon III 1 Fe Si. Pour les rubis III 2 Fe Si et III 3 Fe Si plus concentrés en fer et en silicium, les raies de Cr^{3+} et de Fe^{2+} s'élargissent, ce qui explique l'élargissement des minimums de $T_{lm}(\chi)$.

On pourrait expliquer de façon analogue la largeur des deux autres minimums dus à la CRR avec Fe^{2+} .

- Conclusion

En augmentant le nombre d'ions Fe^{2+} présents dans nos rubis, nous avons amplifié les minimums observés aux intersections des raies de Cr^{3+} avec celle de Fe^{2+} et rendu leur dissymétrie très évidente. Ceci confirme donc que ces minimums trouvés, dans le cas des rubis dopés au fer et au silicium, sont dus à la présence de l'ion Fe^{2+} dans ces échantillons.

2 - Cross relaxation résonnante de Fe^{3+} avec Fe^{2+}

L'étude des rubis dopés au fer a montré que le fer trivalent introduit sous forme d'oxyde dans la poudre de fabrication du cristal apparaît dans celui-ci principalement à l'état d'ions Fe^{3+} mais aussi, en très faible proportion, à l'état d'ions Fe^{2+} .

Pour compléter ces études expérimentales de CRR avec l'ion Fe^{2+} , nous nous proposons d'étudier la relaxation de l'ion Fe^{3+} dans l'alumine au voisinage des points de croisement des raies de l'ion Fe^{3+} avec celle de l'ion Fe^{2+} .

a - Détermination des conditions de cross relaxation résonnante

de Fe^{3+} avec Fe^{2+}

Nous traçons la courbe $H(\chi)$, du champ magnétique H en fonction de l'orientation pour la raie de résonance de l'ion Fe^{2+} observée par RPA (39), sur une partie du diagramme des raies de l'ion Fe^{3+} (plan $10\bar{1}0$) à 9,3 GHz et 4,2 K (figure II - 20). Les raies correspondant aux deux sites de l'ion Fe^{3+} sont distinctes. Nous désignons par a la première raie rencontrée en champ croissant et par b la seconde.

Les conditions d'égalité des fréquences de résonance de l'ion Fe^{2+} avec celles des transitions de Fe^{3+} sont données dans la table II - 4. Seules les raies de Fe^{3+} ayant une intensité assez grande au voisinage de leurs intersections avec la raie de Fe^{2+} sont considérées dans la figure II - 20 et la table II - 4.

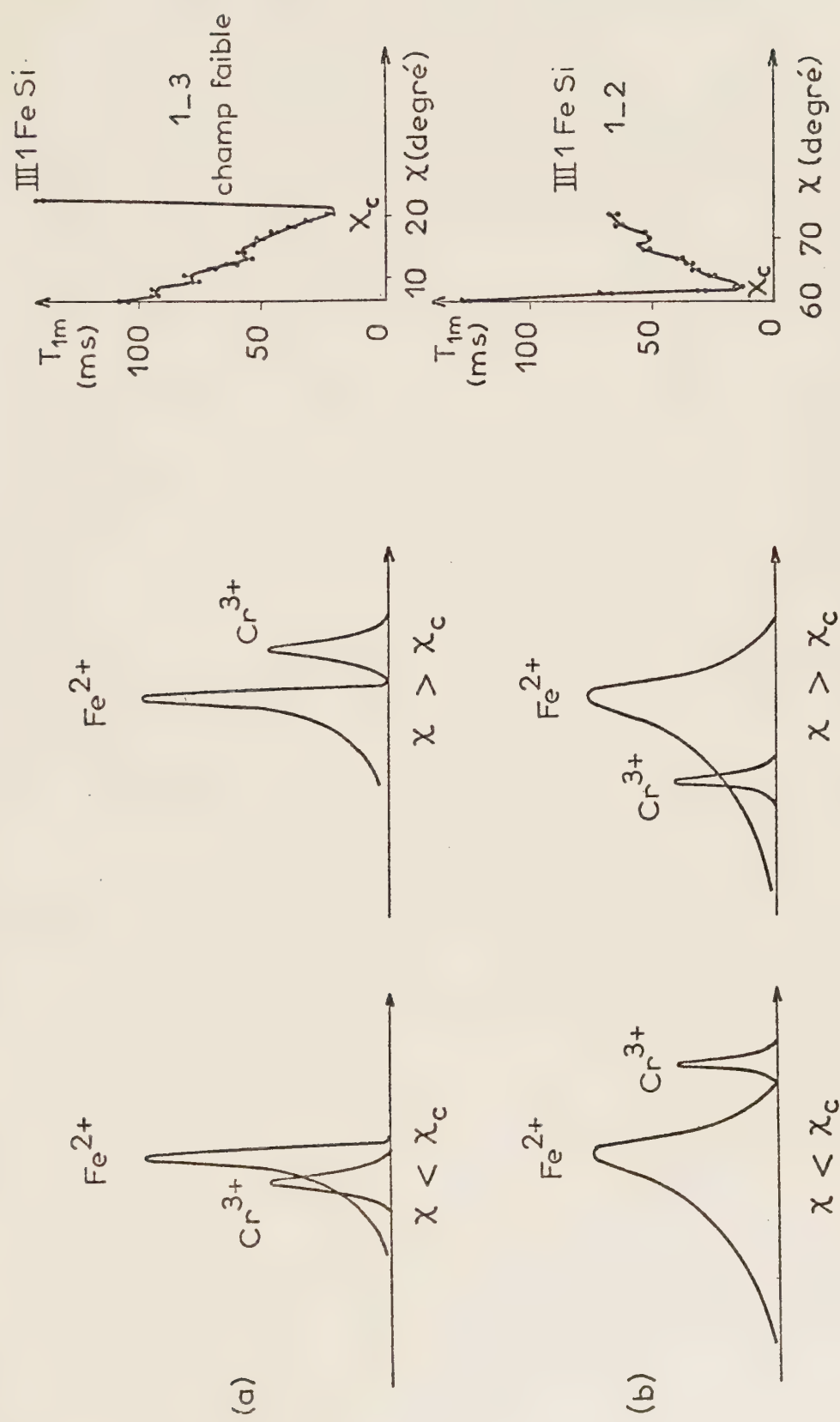


Figure II.19

χ_c (degré)	ν_{ij} de Fe^{3+} tel que $\nu_{ij} \text{Fe}^{3+} = \nu_{\text{Fe}^{2+}}$
2	$\nu_{(13)}_1$
51	$\nu_{(12)}_a$
52	$\nu_{(12)}_b$
61	$\nu_{(23)}_{2a}$
63	$\nu_{(23)}_{2b}$
71	$\nu_{(34)}_{1a}$
72	$\nu_{(34)}_{1b}$

Table II - 4

b - Relaxation de l'ion Fe^{3+} dans l'alumine dopée au fer

Nous étudions trois échantillons d'alumine dopée au fer seulement.
Leurs concentrations sont indiquées dans la table II - 5.

Echantillon	Concentration Fe^{3+}
1	70×10^{-6}
2	220×10^{-6}
3	1000×10^{-6}

Table II - 5

Le cristal 1 nous a été donné par A. M. de Goer du CEN de Grenoble, les deux autres ont été fabriqués au laboratoire.

La relaxation de l'ion Fe^{3+} est étudiée pour la transition $(1 - 3)_1$ entière et au voisinage des orientations χ_c pour les trois autres raies. Le signal de relaxation se présente en général suivant une seule exponentielle, à l'exception de la transition $(1 - 3)_1$ de Fe^{3+} . Nous désignons par T'_{1m} la constante de temps la plus longue mesurée pour l'ion Fe^{3+} , pris ici comme ion de référence.

- Transition $(1 - 3)_1$

Les courbes donnant les variations de T'_{1m} en fonction de l'orientation χ , pour la raie $(1 - 3)_1$ de Fe^{3+} , sont représentées sur les figures II - 21 pour les échantillons 1 et 3 et II - 22 pour le cristal 2.

Ces trois courbes montrent un minimum pour $\chi_c = 2^\circ$ avec $T'_{1m} \approx 3\text{ms}$. Lorsque $\chi = 0^\circ$ nous notons, quel que soit le cristal, $T'_{1m} \approx 4\text{ms}$. Pour χ supérieur à 2° , la constante de temps augmente très rapidement et atteint, lorsque $\chi = 8^\circ$, la valeur $T'_{1m} = 16,5\text{ms}$ pour l'échantillon le plus concentré et $T'_{1m} \approx 33\text{ms}$ pour les deux autres.

Les courbes données par les cristaux 1 et 2 sont pratiquement identiques. Elles montrent que dans ces conditions la constante de temps pour l'ion Fe^{3+} est, comme pour l'ion Cr^{3+} , indépendante de la concentration lorsque celle-ci est inférieure à 250×10^{-6} ion Fe^{3+} /ion Al^{3+} .

Le croisement des raies de Fe^{3+} et de Fe^{2+} ayant lieu pour un angle très voisin de $\chi = 0^\circ$, la dissymétrie du minimum observé lors de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} n'apparaît pas. Aussi avons-nous effectué des mesures de T'_{1m} pour cette transition, dans le cristal 2, aux fréquences de 9,4 et 9,5 GHz pour lesquelles l'intersection des raies des deux ions se produit respectivement quand $\chi_c = 7^\circ$ (figure II - 23) et $\chi_c = 10^\circ$ (figure II - 24).

Les minimums de T'_{1m} , attendus pour ces deux orientations, sont très prononcés (figures II - 23 et II - 24). Leur dissymétrie correspond encore à la

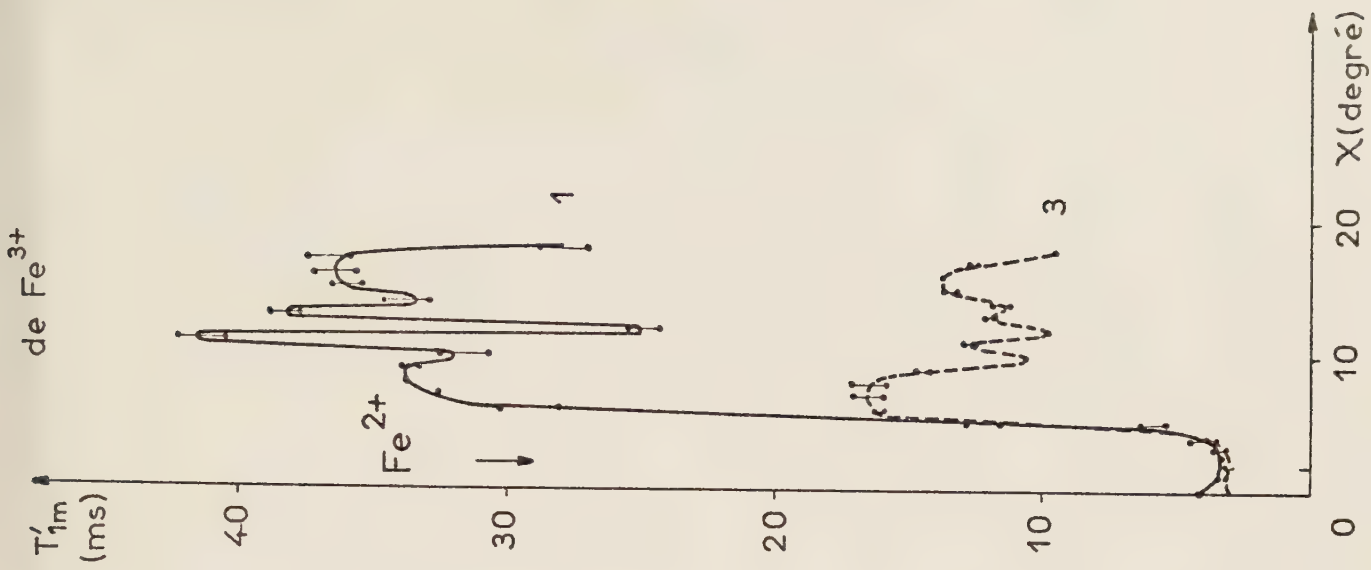


Figure II.21

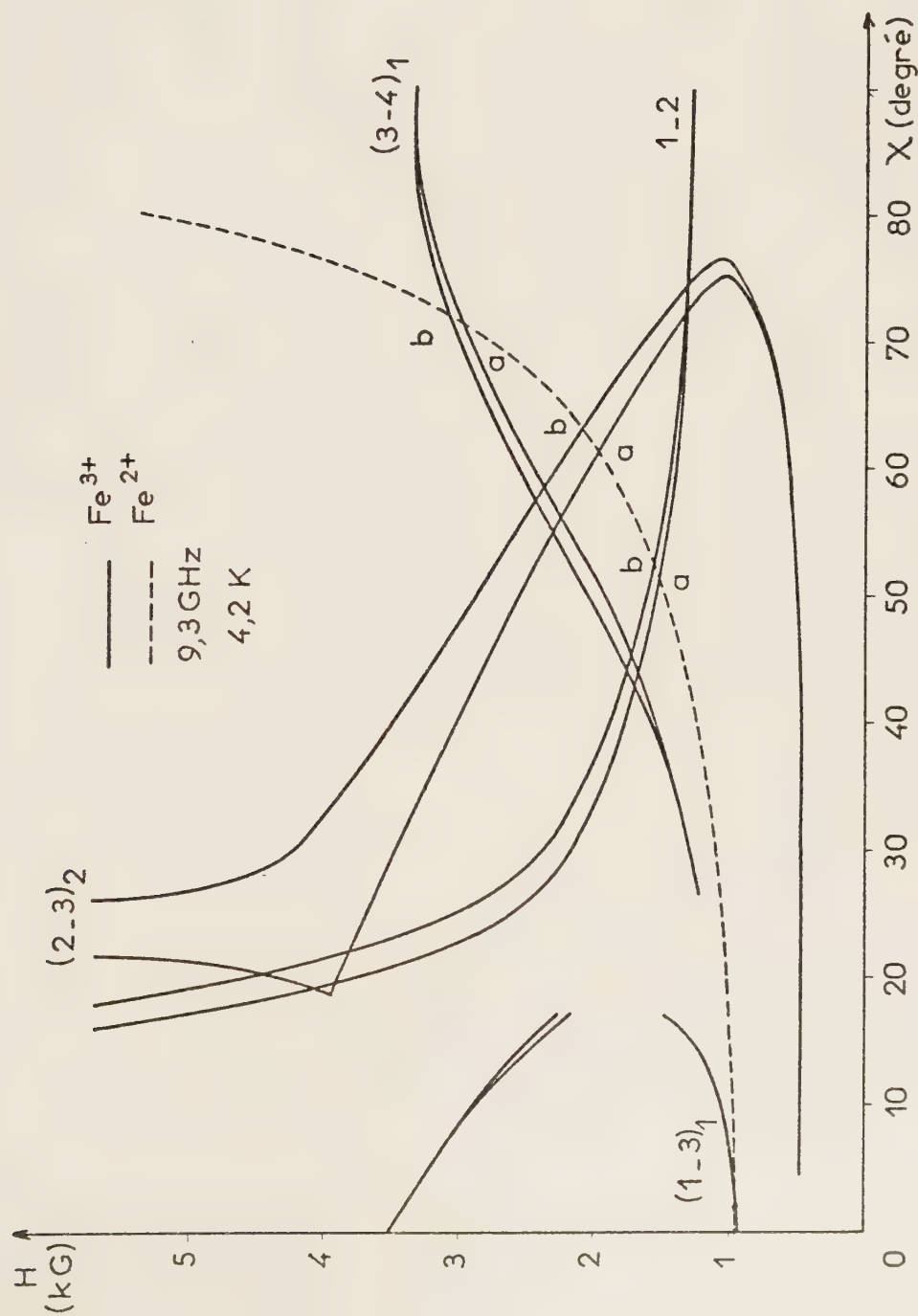


Figure II.20

C R R de Fe^{3+} (transition $(1_{-}3_{+})_1$) avec Fe^{2+}

9,3 GHz

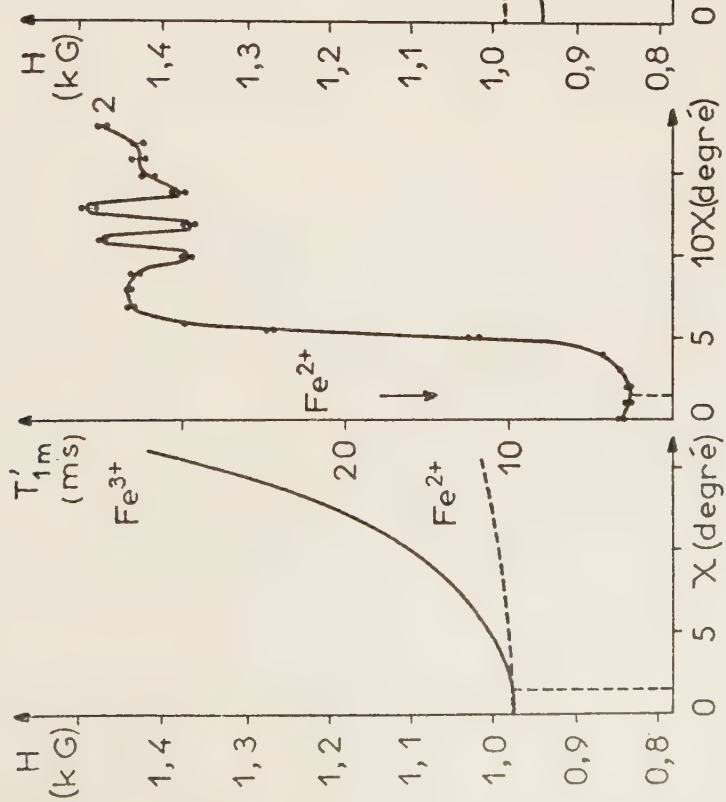


Figure II-22

9,4 GHz

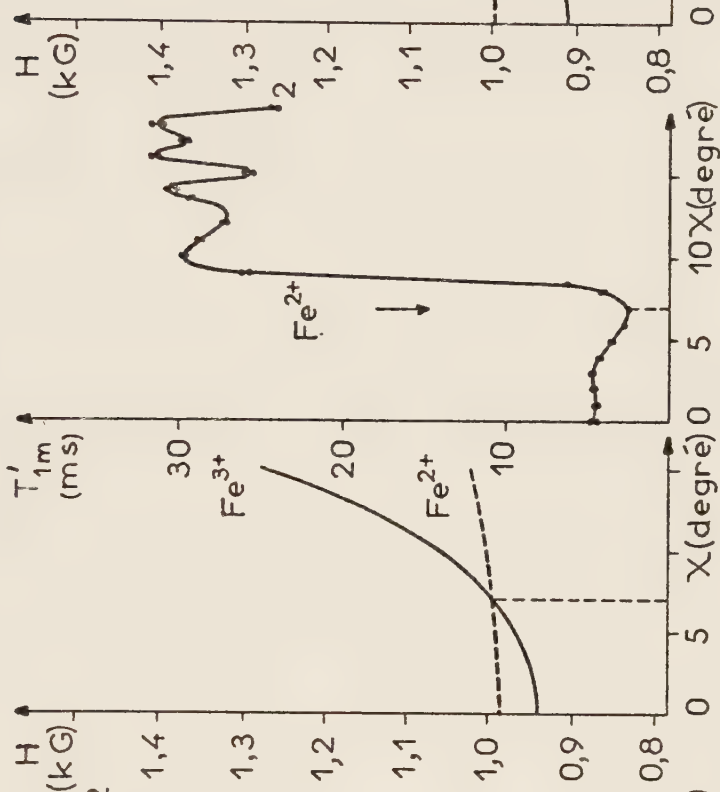


Figure II-23

9,5 GHz

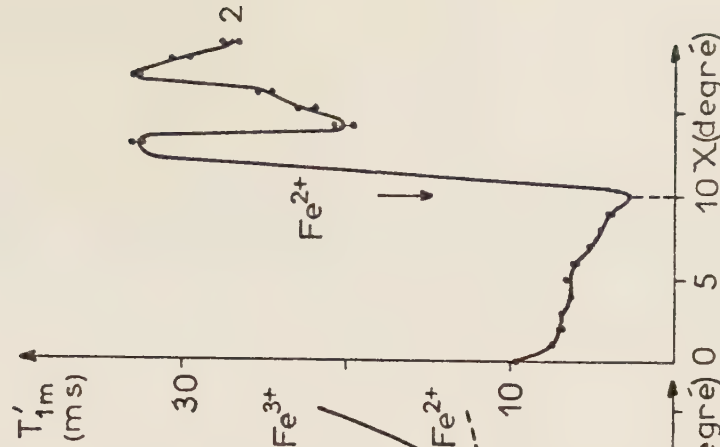


Figure II-24

forme de la raie de l'ion Fe^{2+} et à l'angle de croisement des raies des deux ions. Elle est plus nette à 9,5 GHz, fréquence pour laquelle T'_{1m} diminue lentement de 10 à 3ms lorsque χ varie de 0 à 10° puis augmente rapidement jusqu'à 33ms sur un intervalle $\Delta\chi$ de 3° .

- Transitions $1 - 2$, $(2 - 3)_2$ et $(3 - 4)_1$

Les mesures de T'_{1m} sont faites dans les régions des points d'intersection χ_c des raies correspondant à l'indice a de Fe^{3+} avec la raie de l'ion Fe^{2+} en utilisant les échantillons 1 et 2 (figure II - 25).

Les constantes de temps les plus longues sont obtenues pour le cristal le moins concentré. Mais les deux échantillons donnent des valeurs de T'_{1m} assez proches.

Pour chacune des orientations χ_c données dans la table II - 4 les courbes $T'_{1m}(\chi)$ présentent un minimum dont la dissymétrie est, comme nous l'attendions, inversée par rapport à celle observée pour la raie $(1 - 3)_1$.

Le temps de relaxation de l'ion Fe^{3+} étant environ dix fois plus petit que celui de l'ion Cr^{3+} , les minimums de T'_{1m} dus à la CRR de Fe^{3+} avec Fe^{2+} sont moins spectaculaires que ceux de T_{1m} observés dans le cas de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} .

Conclusion

Cet ensemble d'expériences constitue la première détection de l'ion Fe^{2+} par une méthode de RPE. La forme des minimums de cross relaxation résonnante de Fe^{2+} avec Cr^{3+} et avec Fe^{3+} correspond à celle de la raie de RPA de l'ion Fe^{2+} . Ce résultat est très important.

La cross relaxation d'un ion Kramers tel que Cr^{3+} ou Fe^{3+} avec l'ion non - Kramers Fe^{2+} est ainsi mise en évidence. Mais un problème important se pose alors : quel mécanisme peut rendre compte de ce résultat ?

III - TRAVAUX SUR L'ION Fe^{2+} PUBLIES APRES 1971

L'échantillon III 2 Fe Si de rubis dopé au fer et au silicium a été étudié en RPA par Bates et al (44). Ils ont observé effectivement une raie due à l'ion Fe^{2+} , mais n'ont pas détecté d'autres ions relaxant vite. Ils trouvent $g_{\parallel} = 3,428 \pm 0,015$. Ils ont étudié la largeur de raie ΔH mesurée à mi-hauteur et obtenu une fonction de χ telle que :

$$\Delta H \cos \chi = a_0 + a_1 \operatorname{tg} \chi + a_2 \operatorname{tg}^2 \chi \quad (\text{II} - 2)$$

avec $a_0 \approx 46$ Gauss, $a_1 \approx 15$ Gauss et $a_2 \approx 3,9$ Gauss. Ganapol'skii (40) donne $a_0 = 16$ Gauss. La valeur $\Delta H \cos \chi$ dépend de l'échantillon.

A cette époque, l'ion Fe^{2+} était supposé être en un site interstitiel possédant une symétrie presque cubique (45) (46) (47) (44).

Bates et al (43) estiment que 2,7% du fer apparaît en ions Fe^{2+} dans les sites contribuant à la raie de RPA dans l'échantillon III 2 Fe Si.

Moore et al (37) ont observé l'ion Fe^{2+} par RPE induite par le champ électrique détectée thermiquement dans l'un de nos échantillons d'alumine dopée au fer. La forme de la raie obtenue est identique à celle trouvée en RPA. Au croisement d'une raie de Fe^{3+} avec celle de Fe^{2+} , le signal de RPE détecté thermiquement dans les conditions de saturation pour Fe^{3+} passe par un maximum. En effet il est proportionnel à l'inverse du temps de relaxation. Ceci est en accord avec nos résultats.

Les expériences de Moore et al (37) ont aussi montré que les ions Fe^{2+} observés ne sont pas en un site interstitiel mais qu'ils remplacent des ions Al^{3+} . Ils obtiennent $g = 3,43 \pm 0,01$ et $D = + 4,0 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Anderson et Challis (48) ont effectué une mesure directe de D par une technique de croisement de niveaux d'énergie. Ils trouvent $D = 3,75 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$.

Une étude sur la théorie Jahn-Teller et des calculs de temps de relaxation et de formes de raies de résonance pour l'ion Fe^{2+} dans l'alumine ont été faites récemment par Bates et Steggle (49). Ils déterminent un temps de relaxation de l'ordre de 2 μs à 1,2 K.

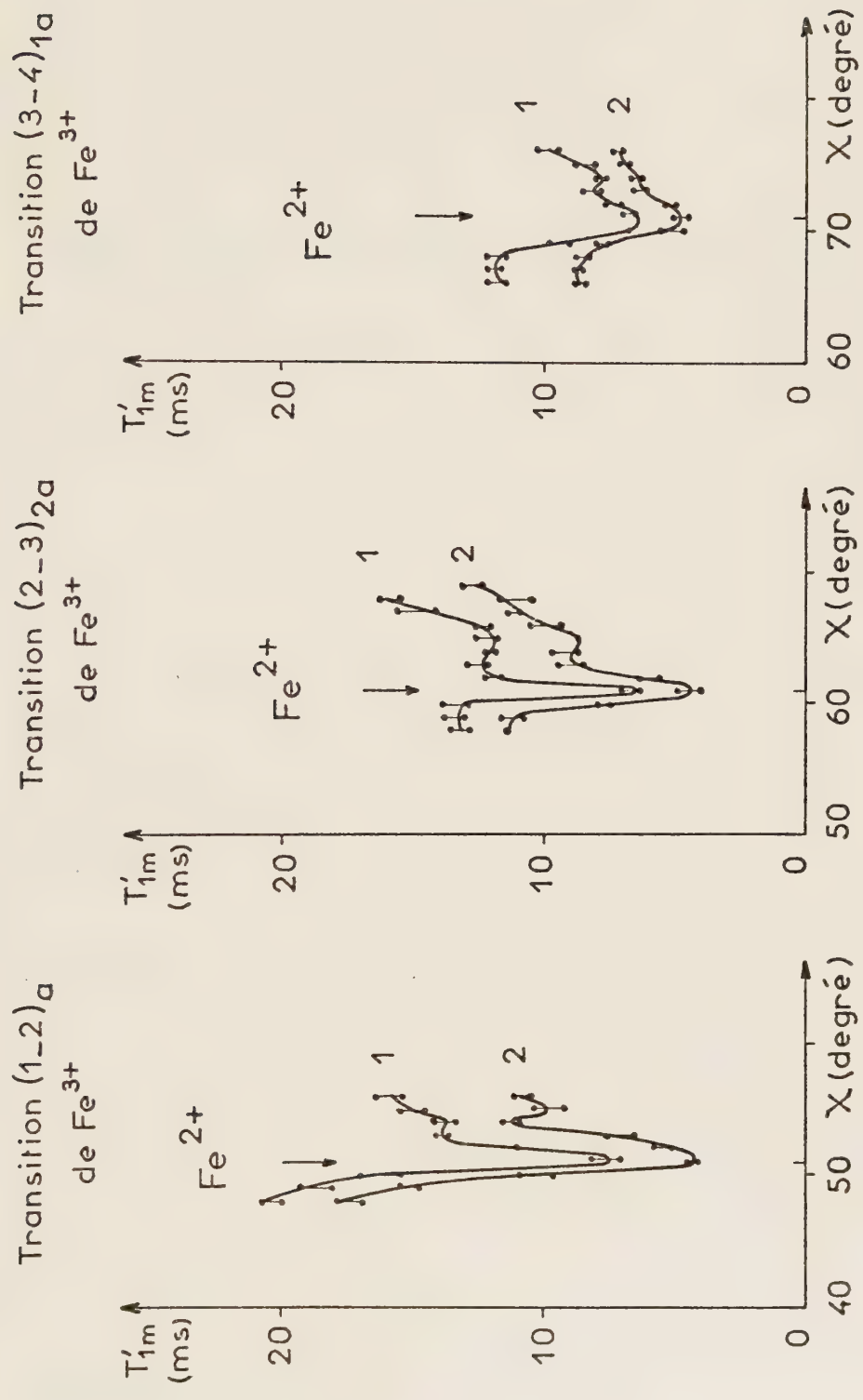


Figure II.25

CHAPITRE II - 3

CROSS RELAXATION RESONNANTE DE Cr^{3+} AVEC V^{3+}

L'ion V^{3+} dans l'alumine a été étudié par différentes techniques expérimentales : RPE (50) à (58), méthodes optiques (59) à (62), mesures de susceptibilité magnétique (63) à (65), RPA (66) à (68) et à l'aide d'un spectromètre de phonons monochromatiques atteignant des centaines de GHz (69) (70). Des travaux théoriques récents ont été publiés (71) (72).

I - ION V^{3+} DANS L'ALUMINE

L'état fondamental de l'ion libre V^{3+} , de configuration $3d^2$, est un état ${}^3\text{F}$. Son moment cinétique orbital est $L = 3$ et son moment cinétique de spin est $S = 1$. La partie cubique du champ cristallin lève la dégénérescence orbitale pour donner deux triplets et un singulet. Le niveau inférieur est un triplet. Il est séparé par le champ trigonal en un singulet et un doublet, le singulet orbital étant le plus bas.

1 - Hamiltonien de spin

Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de spin de ce dernier niveau et conduit à un singulet fondamental $|0\rangle$ et un doublet $|{}^{\pm}1\rangle$

distants de D (figure II - 26).

Si l'on considère des ions en des sites où les contraintes sont nulles, on peut écrire l'hamiltonien de spin :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D [S_z^2 - S(S+1)/3] + A S_z I_z \\ & + B (S_x I_x + S_y I_y) \end{aligned} \quad (\text{II} - 3)$$

avec $I = 7/2$.

Les valeurs les plus précises de D et $g_{\parallel}$ sont déterminées par Pontnau et Adde (57) à partir de mesures de RPE à 140 GHz. Elles sont les suivantes :

$$D = 8,296 \pm 0,016 \text{ cm}^{-1},$$

$$g_{\parallel} = 1,910 \pm 0,005 .$$

Zverev et Prokhorov (51) (52) ont obtenu :

$$|A| = (0,959 \pm 0,005) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \approx |B| .$$

Ils ont ajouté un terme en $E(S_x^2 - S_y^2)$ à l'hamiltonien écrit ci-dessus pour expliquer l'intensité non nulle de la raie de RPE de V^{3+} dans l'alumine quand $\chi = 0^\circ$. Il s'agit de la transition $\Delta M_S = 2$ à l'intérieur du doublet. Or des expériences récentes, effectuées par RPE détectée thermiquement par Moore et al, montrent que la raie observée est due au champ électrique radiofréquence et non au champ magnétique radiofréquence. Aussi Abou-Ghantous et al (72) concluent que le terme $E(S_x^2 - S_y^2)$ ne doit pas être introduit dans l'hamiltonien.

Il est très difficile d'obtenir la valeur de $g_{\perp}$ pour un ion tel que V^{3+} . Quand $\chi = 0^\circ$, le maximum de la raie de résonance est dû à des ions V^{3+} occupant des sites pour lesquels la somme des champs électriques aléatoires et des contraintes est nulle. Ce n'est plus vrai quand χ est différent de zéro. Pour une orientation donnée, la forme de la raie de résonance et la valeur des contraintes dépendent du mécanisme de la transition correspondante. Le maximum de la raie observée varie avec la méthode de détection, aussi les auteurs trouvent-ils des valeurs de $g_{\perp}$ différentes. La valeur la plus précise obtenue

par RPE, $1,72 \pm 0,04$ (56) (58), a été donnée en 1974 par Pontnau et Adde. Plus récemment aussi, Challis et Williams (73) ont déterminé $g_{\perp} = 1,46 \pm 0,12$ par une technique de croisement de niveaux en conductivité thermique.

Dans un article qui vient de paraître, Abou-Ghantous et al (72) montrent que l'effet Jahn-Teller dynamique doit être inclus dans l'analyse.

2 - Diagramme des raies

Aux températures de l'hélium liquide, on observe une raie constituée de huit composantes hyperfines correspondant au spin nucléaire $I = \frac{7}{2}$ de V^{51} . Les positions et les largeurs des composantes de la raie sont mesurées en fonction de l'angle χ . Le centre de la raie varie avec l'orientation suivant une loi en $(\cos \chi)^{-1}$. La largeur de chaque composante hyperfine augmente lorsque χ croît.

Les variations angulaires du champ de résonance H des huit composantes hyperfines sont tracées sur le diagramme de raies de l'ion Cr^{3+} à 9,3 GHz, pour les valeurs de χ comprises entre 0 et 75° (figure II - 27). Leur distance est d'environ 113 Gauss à 9,3 GHz lorsque $\chi = 0^\circ$. Leurs points d'intersection avec celles des transitions de Cr^{3+} donnent les orientations pour lesquelles il y a CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} .

3 - Temps de relaxation

Zverev et al (3) ont réussi à mesurer, par la méthode de saturation par impulsions, le temps de relaxation spin-réseau de l'ion V^{3+} dans l'alumine à 4,2 K dans un échantillon de concentration 1000×10^{-6} ion V^{3+} /ion Al^{3+} . Ils ont obtenu à 50% près, 50 μs à 9,3 GHz et $80 \pm 10 \mu s$ à 36 GHz, quand le champ magnétique et l'axe du cristal sont parallèles.

II - RELAXATION DE Cr^{3+} DANS DES RUBIS DOPES AU VANADIUM

Quatre rubis dopés au vanadium sont étudiés. Leurs concentrations en chrome et vanadium sont indiquées dans la table II - 6.

Echantillon	Concentration	
	Cr ³⁺	Vanadium
II 1 * V	110 x 10 ⁻⁶	70 x 10 ⁻⁶
II 2 * V	110 x 10 ⁻⁶	210 x 10 ⁻⁶
III 3 * V	160 x 10 ⁻⁶	230 x 10 ⁻⁶
III 4 * V	200 x 10 ⁻⁶	375 x 10 ⁻⁶

Table II - 6

Dans cette partie nous donnons seulement les courbes relatives aux échantillons II 1*V et II 2*V. Leurs temps de relaxation sont comparés à ceux obtenus pour le cristal de même concentration en chrome Ve 110.

Des résultats préliminaires ont été publiés pour la transition 1 - 3 champ fort entière et seulement dans la région des croisements avec les composantes hyperfines de V³⁺ pour la raie 1 - 2 (Duclaux (5)). Nous avons voulu compléter cette étude et mettre en évidence la CRR pour toutes les raies de Cr³⁺ coupant les composantes hyperfines de V³⁺. Nous traçons les courbes complètes, T_{1m} (χ), pour ces quatre transitions de Cr³⁺ : 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4. Elles nous seront utiles dans la suite (quatrième partie), lors de l'étude de la détermination de l'écartement en champ nul D de V³⁺. Dans les régions de CRR, les mesures sont faites tous les quarts de degré pour bien observer ce qui se passe aux croisements des raies de Cr³⁺ avec les composantes hyperfines de V³⁺. Ceux-ci se produisent environ tous les degrés.

Comme prévu, et en accord avec les résultats de Zverev et al (3) et Duclaux (5), la présence du vanadium diminue T_{1m} pour chaque raie quelle que soit la valeur de χ. Mais Zverev et al ont utilisé un échantillon très concentré en V³⁺ et n'ont pas obtenu de variations de T_{1m} aux intersections des raies de Cr³⁺ et de V³⁺.

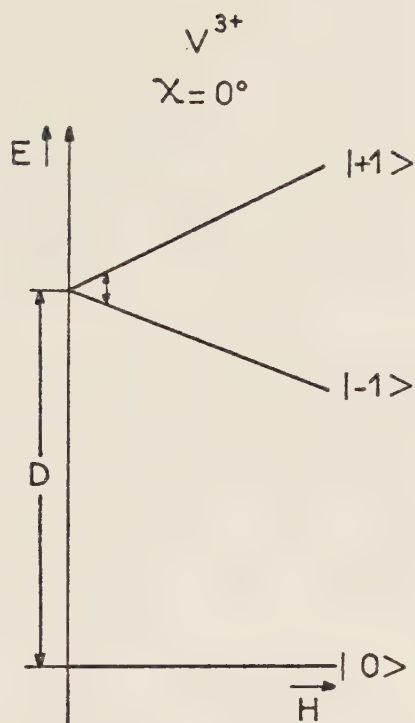


Figure II_26

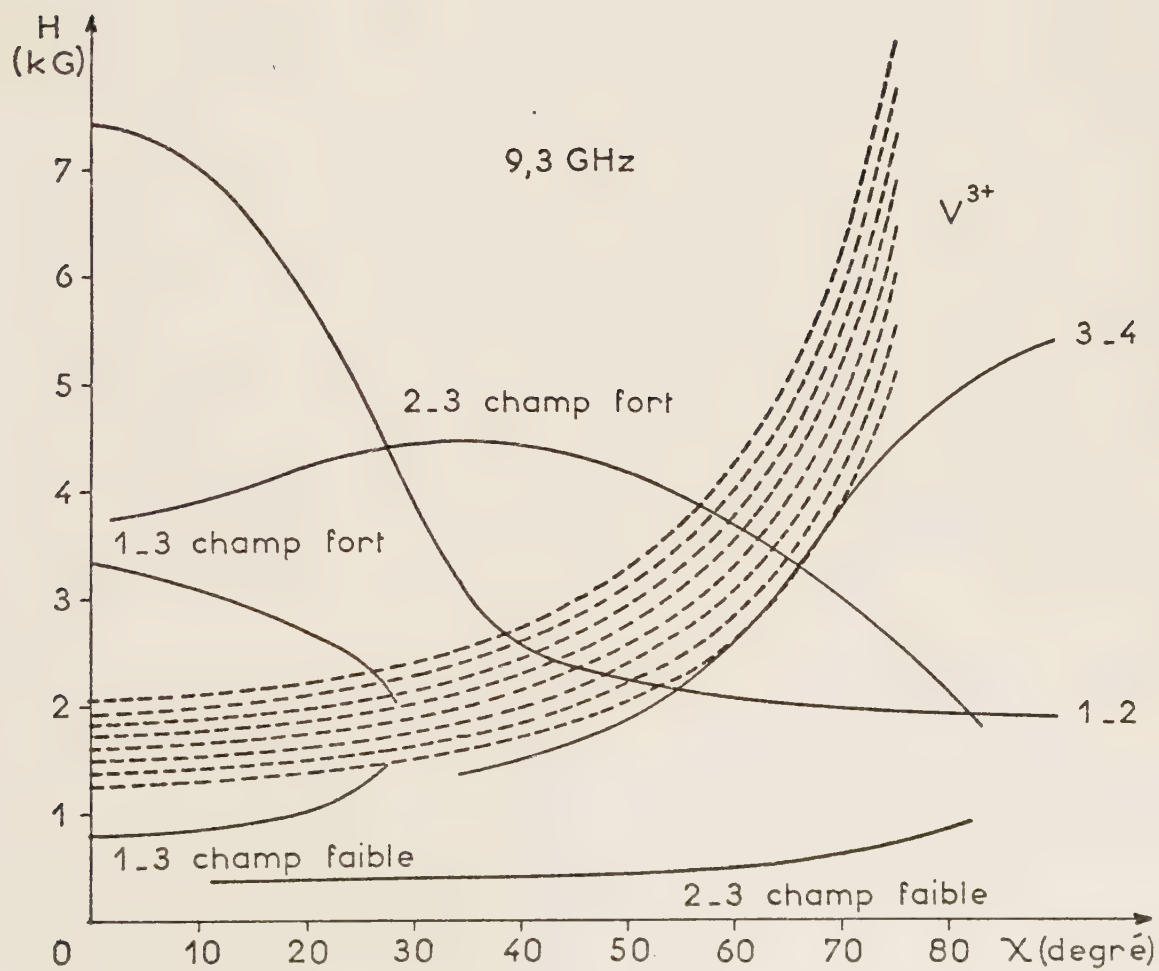


Figure II_27

Une diminution importante du temps de relaxation se produit dans la région d'égalité des fréquences de résonance des deux ions et des minimums sont observés à tous les points de croisement des raies de Cr^{3+} avec les composantes hyperfines de V^{3+} .

La raie 1 - 3 champ fort de Cr^{3+} coupe seulement trois composantes hyperfines de V^{3+} (figure II - 27). Les minimums correspondants sont observés sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ de la figure II - 28 pour $\chi = 26^\circ$, 27° et 28° . Les effets de cross relaxation harmonique à trois spins de Cr^{3+} : $\chi = 17^\circ$ ($2\nu_{13} = \nu_{34}$) et $\chi = 24\ 1/2^\circ$ ($2\nu_{13} = \nu_{24}$) s'atténuent beaucoup lorsque la concentration en vanadium augmente.

La dépendance angulaire de T_{1m} pour la transition 1 - 2 de Cr^{3+} est représentée sur la figure II - 29. Elle montre clairement huit minimums pour les orientations prévues à partir du diagramme des raies de Cr^{3+} et de V^{3+} (figure II - 27) : $\chi = 38\ 3/4^\circ$, $40\ 1/4^\circ$, $41\ 3/4^\circ$, $43\ 1/2^\circ$, $45\ 1/2^\circ$, $47\ 3/4^\circ$, 50° et $52\ 1/2^\circ$. Ces minimums, principalement pour l'échantillon le plus concentré en vanadium $\text{II}2^*\text{V}$, ont une dissymétrie en accord avec celle des raies hyperfines de V^{3+} dont le bord abrupt est du côté des champs croissants.

Les résultats obtenus pour la transition 2 - 3 champ fort sont indiqués sur la figure II - 30. Sept minimums apparaissent nettement : $\chi = 57\ 1/4^\circ$, $58\ 1/2^\circ$, $59\ 3/4^\circ$, 61° , $62\ 1/2^\circ$, $63\ 1/2^\circ$ et $64\ 3/4^\circ$. Le huitième, pour $\chi = 65\ 1/2^\circ$, se trouve masqué par le croisement avec la raie 3 - 4 de Cr^{3+} . Ces minimums sont plus serrés que ceux notés dans le cas de la transition 1 - 2 : les pentes des courbes $H(\chi)$ pour Cr^{3+} et V^{3+} étant ici plus grandes. Notons que l'effet de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , pour $\chi = 42^\circ$ ($2\nu_{23} = \nu_{34}$), est très faible pour les deux cristaux. Ceci est dû à la cross relaxation non résonnante qui est importante dans le cas où l'impureté est V^{3+} .

A 9,3 GHz, la courbe isofréquence 3 - 4 croise une seule composante hyperfine de V^{3+} en deux points : $\chi = 62^\circ$ et $\chi = 68^\circ$ à un degré près. Or le processus, $2\nu_{34} = \nu_{13}$ à l'intérieur de Cr^{3+} , a lieu pour $\chi = 61^\circ$. Pour les autres transitions, nous avons vu que les effets de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} sont peu prononcés dans le cas de nos rubis dopés au vanadium. En conséquence, les deux minimums observés sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ de la figure II - 31 sont bien dus à la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} .

CONCLUSION

Pour deux transitions de Cr^{3+} , l'égalité des fréquences de résonance de Cr^{3+} et de V^{3+} entraîne une diminution importante de T_{1m} qui présente huit minimums correspondant à chacune des composantes hyperfines de V^{3+} . La dissymétrie des raies de V^{3+} apparaît sur la forme des minimums dans le cas de l'échantillon le plus concentré en vanadium. Pour les deux autres transitions, la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} se produit seulement avec une ou trois composantes hyperfines de V^{3+} et correspond encore à un minimum aux croisements des raies des deux ions.

La réduction générale augmente lorsque la teneur en vanadium croît et masque les effets de cross relaxation harmonique à deux et trois spins à l'intérieur de Cr^{3+} . Dans l'échantillon utilisé par Zverev et al (3) la concentration en vanadium était environ cinq fois plus grande et les effets de CRN dominaient. Aussi n'ont-ils pu observer la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} .

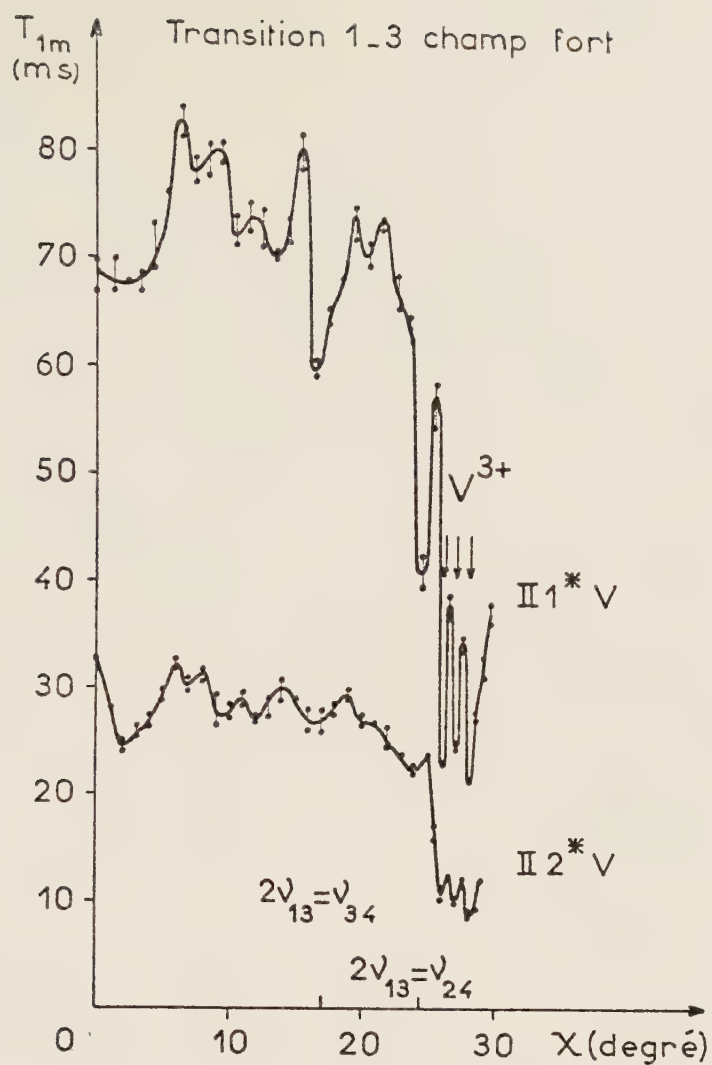


Figure II_28

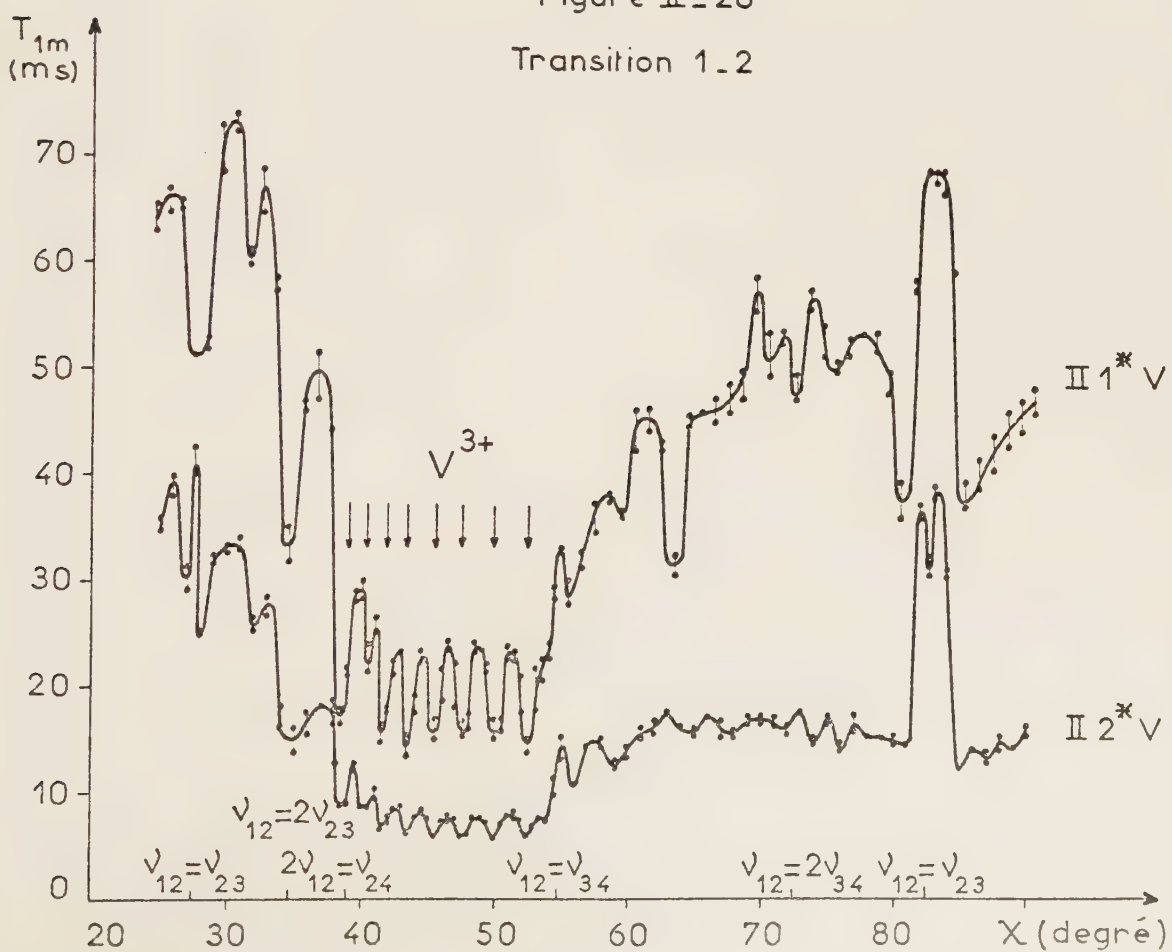


Figure II_29

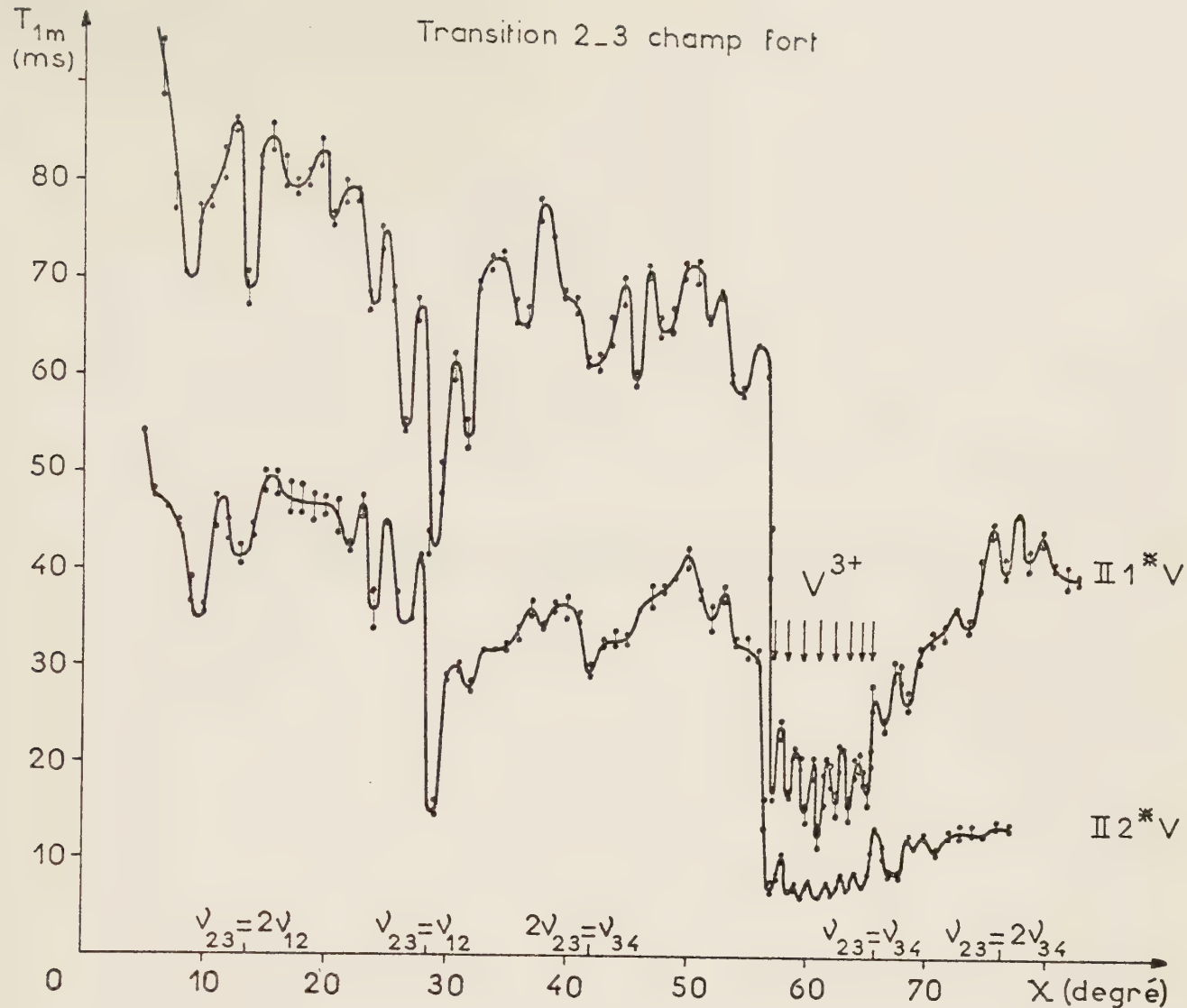


Figure II-30

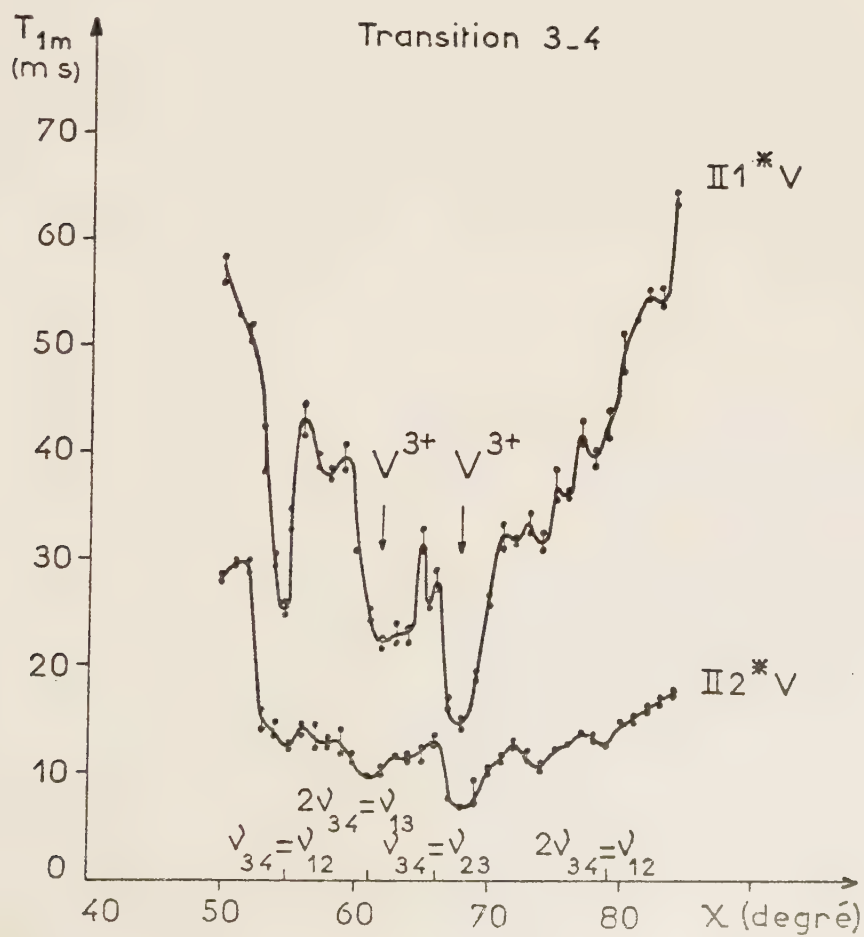


Figure II-31

CHAPITRE II - 4

CROSS RELAXATION RESONNANTE DE Cr^{3+} AVEC V^{4+}

Comme l'ion V^{3+} , l'ion V^{4+} a été étudié dans le réseau d'alumine par différentes méthodes expérimentales : RPE (74) (75) (76), mesures d'absorption en infra-rouge lointain (77) (62), RPA (78) (79) et mesures de conductivité thermique (80). Mais il n'a pas été l'objet de travaux aussi nombreux que l'ion V^{3+} . Ce dernier correspond à la valence normale du vanadium dans Al_2O_3 . L'état V^{4+} ne peut être favorisé qu'en présence de défauts assurant la compensation de charge, par exemple, en introduisant des ions Mg^{2+} ou en irradiant le cristal.

I - ION V^{4+} DANS L'ALUMINE

L'ion libre V^{4+} , de configuration $3d^1$, a un état fondamental ${}^2\text{D}$ avec un moment cinétique de spin $S = \frac{1}{2}$ et un moment cinétique orbital $L = 2$.

La partie cubique du champ cristallin lève la dégénérescence orbitale en un doublet et un triplet, celui-ci étant le plus bas. Ce dernier est décomposé par le champ trigonal et le couplage spin-orbite en trois doublets de Kramers. L'analyse théorique, incluant les effets Jahn-Teller, est donnée par Macfarlane et al (81) et Abou-Ghantous et al (82) (72).

1 - Hamiltonien de spin

L'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y$$

avec $I = \frac{7}{2}$.

Les valeurs des constantes déterminées par plusieurs méthodes sont en bon accord. Dranov et al (75) par RPE trouvent $g_{\parallel} = 1,38$, $g_{\perp} \leq 0,2$ et $A = 1,87 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Abou-Ghantous et al (78) par RPA donnent des résultats similaires : $g_{\parallel} = 1,38 \pm 0,02$, $g_{\perp} \leq 0,1$ et $|A| = (2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Joyce et Richards (62), par des mesures d'absorption en infra-rouge lointain, obtiennent $g_{\parallel} = 1,43 \pm 0,04$ et $g_{\perp} \leq 0,2$.

2 - Diagramme des raies

Aux températures de l'hélium liquide, Abou-Ghantous et al (78) ont observé le spectre de RPA de l'ion V^{4+} . Ce spectre comprend huit raies également espacées. Ces raies sont asymétriques pour des valeurs de l'orientation χ assez grandes. Elles présentent un flanc raide du côté des champs forts. La dépendance angulaire du spectre avec le champ magnétique suit la loi en $(\cos \chi)^{-1}$. L'espacement des raies est de l'ordre de 250 Gauss à 8,975 GHz pour $\chi = 0^\circ$ (78).

La figure II - 32 montre les croisements des raies de Cr^{3+} avec celles de V^{4+} à 9,3 GHz.

La première composante hyperfine de l'ion V^{4+} coupe la raie 2 - 3 champ fort de Cr^{3+} pour deux orientations, $\chi = 9^\circ$ et $\chi = 29^\circ$ et chacune des huit composantes hyperfines rencontre la transition 1 - 2 pour des angles compris entre $\chi = 18 \frac{3}{4}^\circ$ et $\chi = 27 \frac{1}{4}^\circ$.

II - RECHERCHE DE L'ION V^{4+} DANS LES RUBIS DOPES AU VANADIUM

Reprenons les courbes $T_{lm}(X)$ tracées pour les transitions 1 - 2

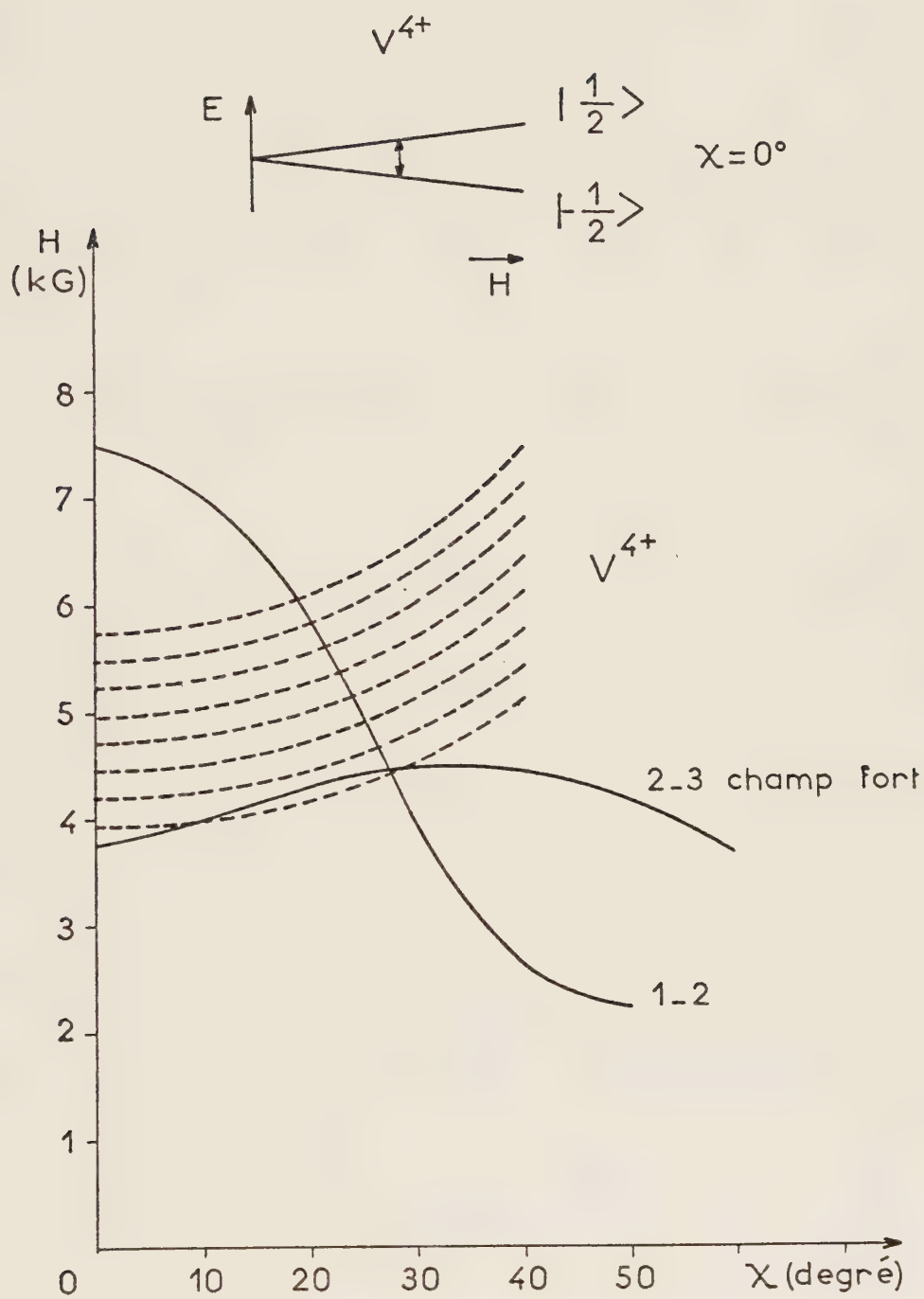


Figure II_32

et 2 - 3 champ fort avec les deux rubis dopés au vanadium II 1*V et II 2*V.

Pour la raie 1 - 2 (figure II - 29), l'égalité des fréquences de résonance avec la transition 2 - 3 champ fort masque tout effet possible de l'ion V^{4+} , s'il existe.

La transition 2 - 3 champ fort (figure II - 30) présente un minimum pour les deux orientations prévues 9 et 29°. Mais celui observé pour $\chi = 29^\circ$ est proche du croisement avec la raie 1 - 2 ($\chi = 27\ 1/2^\circ$) qui se traduit par un maximum de T_{lm} .

Donc dans ces échantillons, la CRR de Cr^{3+} avec V^{4+} n'apparaît pas nettement : la teneur en ions V^{4+} doit être très faible.

III - RELAXATION DE Cr^{3+} DANS DES RUBIS DOPES AU VANADIUM ET AU MAGNÉSIUM

Deux rubis dopés à la fois au vanadium et au magnésium sont alors fabriqués afin d'obtenir des ions V^{4+} par compensation de charge avec Mg^{2+} . Leurs concentrations sont données dans la table II - 7. Les teneurs en vanadium et en magnésium indiquées sont celles des poudres initiales.

Echantillon	Concentration		
	Cr^{3+} (dans le cristal)	Vanadium (dans la poudre)	Mg^{2+} (dans la poudre)
II 1 V Mg	109×10^{-6}	500×10^{-6}	250×10^{-6}
III 2 V Mg	225×10^{-6}	1000×10^{-6}	500×10^{-6}

Table II - 7

Le cristal II 1 V Mg résulte d'une poudre contenant des quantités de chrome, vanadium et magnésium deux fois plus faibles que celles utilisées pour obtenir le rubis III 2 V Mg. L'échantillon II 1 V Mg a des concentrations en

chrome et vanadium voisines de celles du rubis II 1*V dopé au vanadium seulement. D'après leurs teneurs en chrome, le cristal II 1 V Mg peut être comparé au rubis Ve 110 et l'échantillon III 2 V Mg au rubis Ve 250.

L'introduction d'ions Mg^{2+} dans nos échantillons a favorisé la présence d'ions V^{4+} . Aussi, les courbes représentant les variations angulaires de T_{1m} pour les transitions 1 - 2 et 2 - 3 champ fort mettent-elles en évidence la CRR de Cr^{3+} avec V^{4+} .

Pour la transition 1 - 2, les mesures ont été faites tous les quarts de degré dans la zone d'égalité des fréquences de résonance des deux ions et seulement pour le cristal II 1 V Mg (figure II - 33). Le signal était trop faible dans cette région pour le rubis plus concentré. Mais étant limités en champ magnétique (5300 Gauss) par notre appareillage, nous observons seulement quatre minimums de T_{1m} aux intersections de la raie 1 - 2 avec quatre composantes hyperfines de V^{4+} : $\chi = 24^\circ, 25^\circ, 26\ 1/4^\circ$ et $27\ 3/4^\circ$. Le dernier minimum est amplifié par la cross relaxation à l'intérieur de Cr^{3+} ($\nu_{12} = \nu_{23}$).

Les courbes $T_{1m}(\chi)$ tracées pour la transition 2 - 3 champ fort jusqu'à $\chi = 57^\circ$, où commence à se produire la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} , sont représentées sur la figure II - 34. Elles montrent clairement deux minimums de T_{1m} pour $\chi = 9^\circ$ et $\chi = 29^\circ$ qui correspondent aux deux croisements de la raie 2 - 3 champ fort avec la première composante hyperfine de V^{4+} . Ces minimums sont plus accentués pour le cristal faiblement dopé II 1 V Mg. Mais celui observé pour $\chi = 29^\circ$, dans le cas de l'échantillon plus concentré, présente une légère dissymétrie qui serait en accord avec celle des raies hyperfines observées en RPA (78). Pour le cristal III 2 V Mg, la CRN est très importante et la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , pour $\chi = 42^\circ$ ($2\nu_{23} = \nu_{34}$), n'apparaît pas nettement.

CONCLUSION

L'étude de deux rubis dopés à la fois au vanadium et au magnésium nous a permis de mettre en évidence la CRR de Cr^{3+} avec V^{4+} . Deux raies de Cr^{3+} seulement croisent les huit composantes hyperfines de V^{4+} . Des minimums

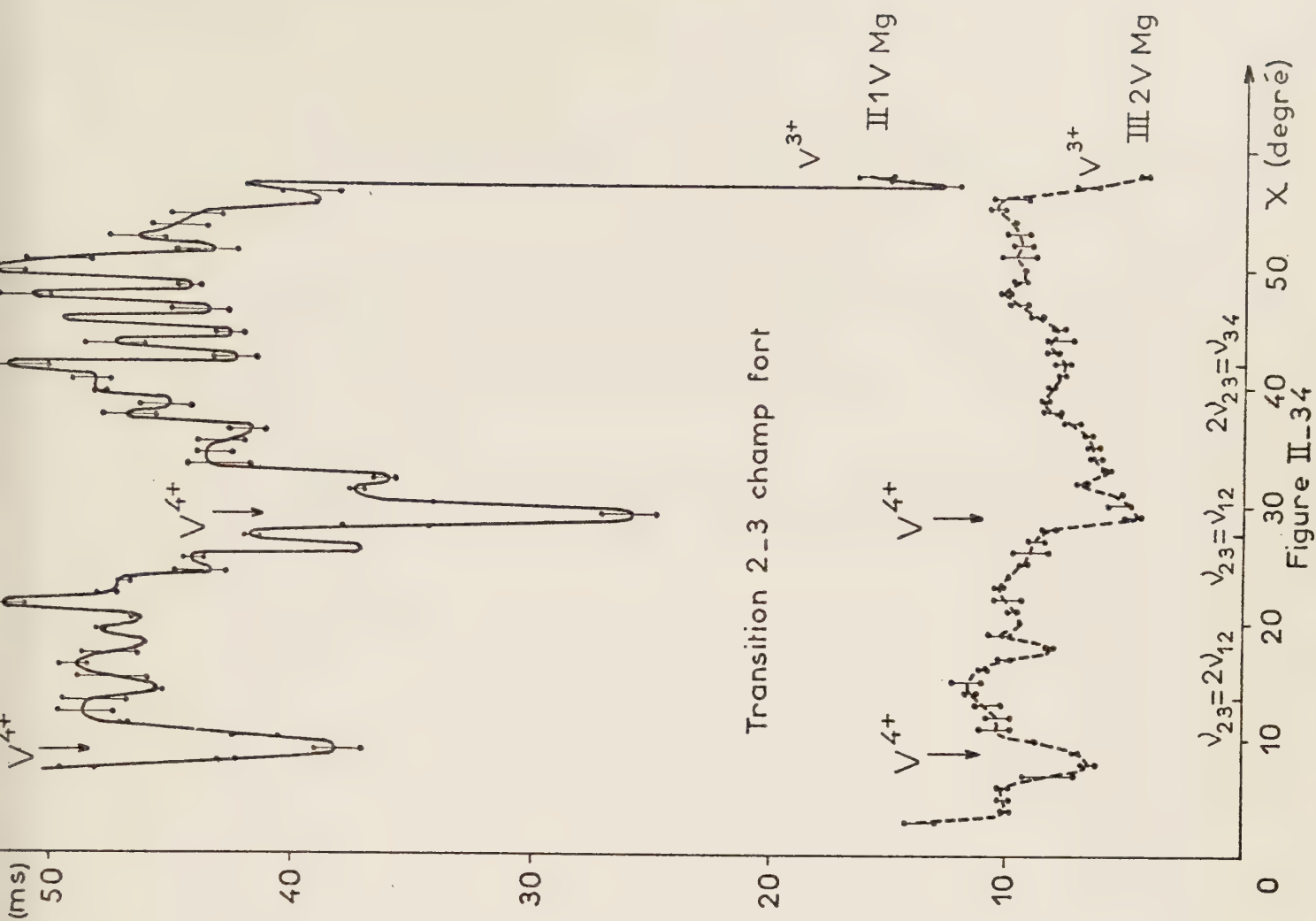


Figure II-34

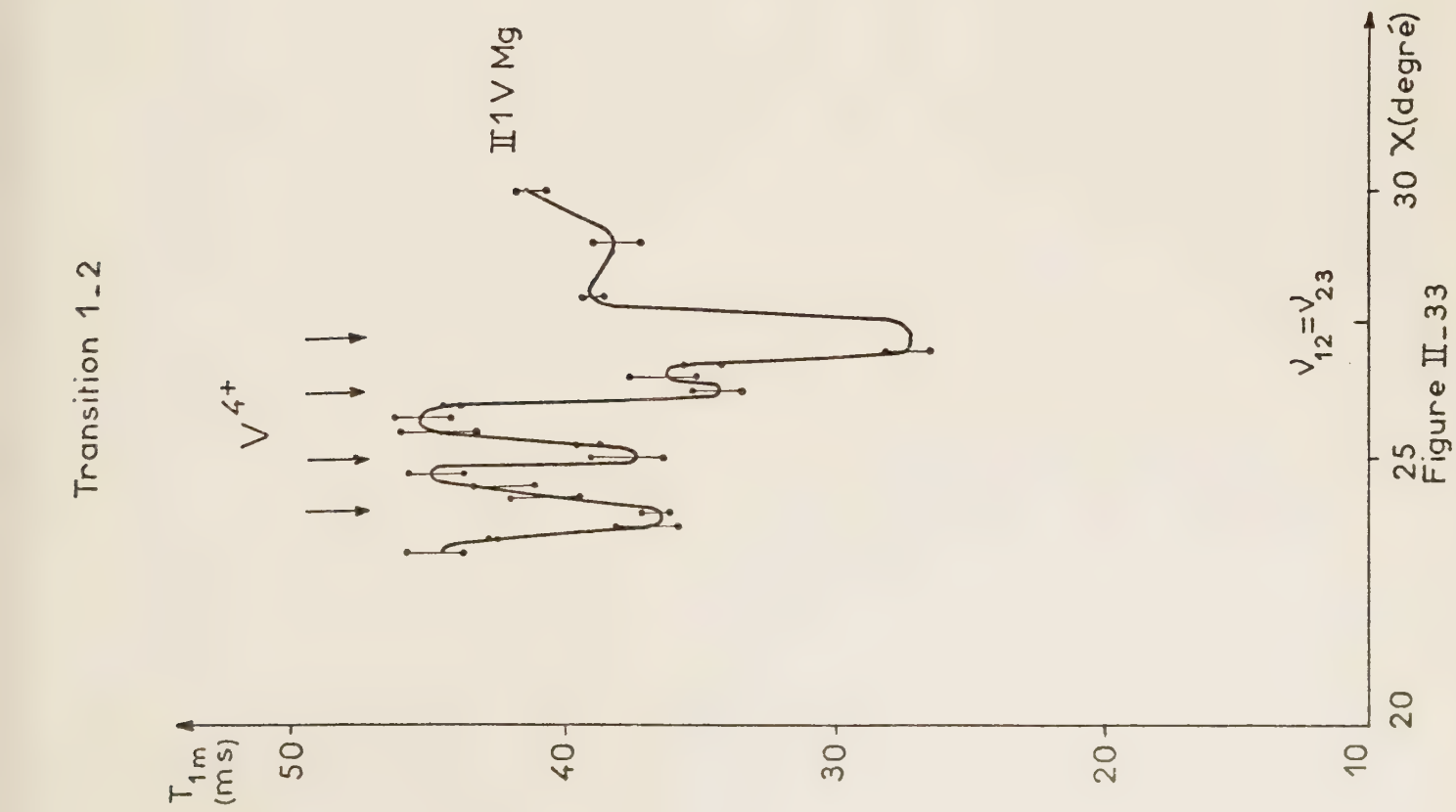


Figure II-33

de T_{1m} sont observés en toutes les intersections pour lesquelles nous avons pu effectuer des mesures.

L'ion V^{4+} est isoélectrique de l'ion Ti^{3+} . Nisida (4) a aussi obtenu des minimums du temps de relaxation de Cr^{3+} , dans des rubis dopés au titane, dans les conditions d'égalité des fréquences de résonance de Cr^{3+} et de Ti^{3+} .

Comme pour l'ion V^{3+} , la CRN devient importante lorsque les concentrations augmentent. Elle masque les effets de cross relaxation harmonique de Cr^{3+} .

CHAPITRE II - 5

CROSS RELAXATION RESONNANTE

DE Cr^{3+} AVEC Ni^{3+} ET DE Cr^{3+} AVEC Ni^{2+}

Le nickel existe dans la maille d'alumine sous deux états de valence : Ni^{3+} et Ni^{2+} . Ces deux ions étant en général présents simultanément dans nos échantillons, nous étudions dans ce même chapitre la cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Ni^{3+} et la cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Ni^{2+} .

I - ION Ni^{3+} DANS L'ALUMINE

L'ion Ni^{3+} ($3d^7$) dans l'alumine a fait l'objet de différentes études en raison de la configuration champ fort (t_2)⁶ e) de son état fondamental. Son spin est $S = \frac{1}{2}$. La dégénérescence orbitale double n'est pas levée par le champ trigonal ni par le couplage spin-orbite et l'ion présente un effet Jahn-Teller important (83) (84).

Les expériences de RPE (85), de relaxation spin-réseau (86) (87), d'atténuation acoustique (88) et de conductivité thermique (89) (90) n'ont pas donné des résultats suffisants pour la détermination complète de l'état le plus bas de l'ion Ni^{3+} dans l'alumine et de l'importance de l'effet Jahn-Teller.

De nouvelles mesures faites en RPA et en RPE détectée thermiquement (91) sont en accord avec les calculs de Abou-Ghantous et al (92).

Pour les ions Ni^{3+} occupant des sites avec des contraintes nulles, les états fondamentaux se composent de deux doublets séparés par $\Lambda = 0,47 \text{ cm}^{-1}$. L'état suivant ${}^2\text{A}$, se trouve à une énergie de $57 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (92). Pour les sites fortement contraints, il y a un écartement supplémentaire $G\varepsilon$ des doublets fondamentaux proportionnel à la déformation ε . Le spectre de RPE résulte de ces sites pour lesquels $G\varepsilon$ est supérieur à Λ et est isotrope. Il correspond à l'ensemble des deux doublets supérieur et inférieur qui coïncident sensiblement pour toutes les valeurs de χ . La courbe isofréquence pour le spectre RPE est montrée sur la figure II - 35.

Des spectres très prononcés, de type acoustique (RPA et RPE induite par un champ électrique), ont aussi été observés (92). Ils sont dus aux ions Ni^{3+} se trouvant en des sites pour lesquels $G\varepsilon$ est inférieur à Λ . Cependant, quand $\chi = 0^\circ$, aucun des spectres acoustiques n'est observé mais quatre transitions apparaissent lorsque χ croît. Des discontinuités se produisent dans le spectre d'absorption en fonction de χ , elles correspondent précisément aux valeurs de χ pour lesquelles les ions Ni^{3+} , tels que $\varepsilon = 0$, résonnent. Les courbes présentent des discontinuités et non des pics parce que la probabilité de transition acoustique est alors exactement nulle.

Abou-Ghantous et al obtiennent une constante de couplage ion-réseau très grande. L'hamiltonien qu'ils utilisent explique les résultats de Geschwind et Remeika en RPE et les expériences de conductivité thermique (90). Mais leur modèle Jahn-Teller est très différent de celui donné antérieurement par Ham (93).

Les mesures de RPE de Geschwind et Remeika (85) conduisent à la valeur $g = 2,146$ pour la raie isotrope de Ni^{3+} . Abou-Ghantous et al (91) donnent $g = 2,16 \pm 0,04$ (RPA) et $g = 2,150 \pm 0,005$ (RPE détectée thermiquement).

1 - Diagramme de raie

Dans un échantillon d'alumine dopée au nickel, nous avons étudié la raie de RPE de Ni^{3+} , quand $\chi = 0^\circ$, à 2,11 K et 9,3 GHz. Lorsque χ croît,

elle se sépare en plusieurs composantes mais l'ensemble a un comportement isotrope. Elle est tracée sur le diagramme des raies de l'ion Cr^{3+} (figure II - 35).

2 - Temps de relaxation

Sturge et al (88) ont mesuré le temps de relaxation de Ni^{3+} lorsque la température varie. Au laboratoire, une constante de temps égale à 78 μs a été trouvée à 2K pour $\chi = 0^\circ$ (Duclaux (5)).

II - ION Ni^{2+} DANS L'ALUMINE

L'ion libre Ni^{2+} , de configuration $3d^8$, a un état fondamental ^3F avec un moment cinétique de spin $S = 1$ et un moment cinétique orbital $L = 3$.

Le champ trigonal lève partiellement la dégénérescence orbitale en trois singulets et deux doublets. Le niveau inférieur est un singulet orbital. Ce dernier, trois fois dégénéré en spin, est séparé en un singulet et un doublet par le couplage spin-orbite, le doublet étant le plus bas.

1 - Hamiltonien de spin

L'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D [S_z^2 - S(S+1)/3]$$

où les valeurs des constantes, données par Marshall et al (94), sont :

$$g_{\parallel} = 2,1957 \pm 0,0013 ,$$

$$g_{\perp} = 2,1859 \pm 0,0013 ,$$

$$D = -1,3287 \text{ cm}^{-1}.$$

2 - Niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie sont représentés sur la figure II - 36 pour $\chi = 0^\circ$.

3 - Diagramme de raie

En bande X, seule la transition entre $|-1\rangle$ et $|+1\rangle$ quand $\chi = 0^\circ$ est observée. Les autres raies correspondent à des champs magnétiques supérieurs à 10 k Gauss. Marshall et al (94) donnent pour cette transition une loi de variation du champ magnétique avec l'orientation en $(\cos \chi)^{-1}$ pour χ inférieur à 65° . Elle est tracée, à 9,3 GHz, sur le diagramme de la figure II - 35.

III - RELAXATION DE Cr^{3+} DANS DES RUBIS DOPES AU NICKEL

Nous étudions deux échantillons de rubis dopés au nickel. Ils ont été fabriqués à partir de poudres ayant la même teneur en nickel, mais l'une contient deux fois plus de chrome que l'autre. Les concentrations en chrome et en nickel dans les cristaux sont données dans la table II - 8.

Echantillon	Concentration	
	Cr^{3+}	Nickel
II 2* Ni	135×10^{-6}	50×10^{-6}
III 3* Ni	239×10^{-6}	60×10^{-6}

Table II - 8

Ainsi que dans les chapitres précédents, la dépendance angulaire de T_{1m} est mesurée à 4,2 K et 9,3 GHz pour les transitions de Cr^{3+} qui donnent lieu à des effets de CRR avec les ions considérés.

Une première étude sur la transition 1 - 3 champ fort pour χ compris entre 0 et 29° et la transition 1 - 3 champ faible seulement pour $\chi = 0^\circ$ a été faite au laboratoire (Duclaux (5)).

Comme les autres impuretés introduites dans le rubis, le nickel diminue le temps de relaxation mesuré pour toutes les transitions de Cr^{3+} .

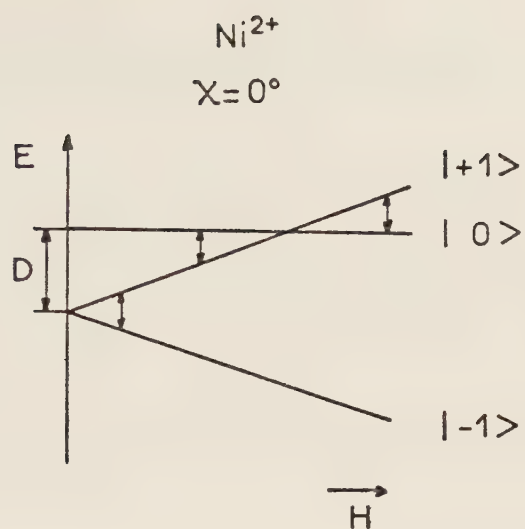


Figure II_36

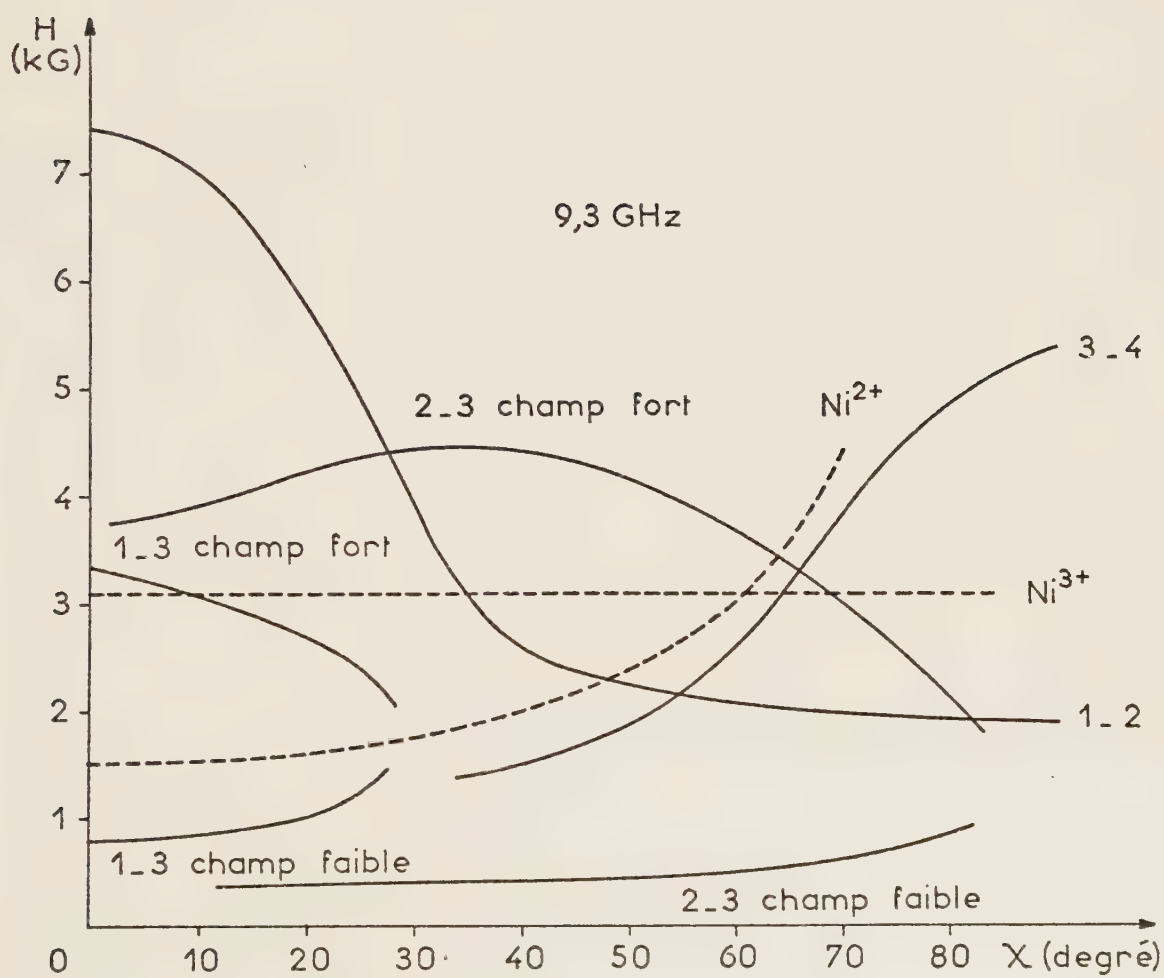


Figure II_35

1 - Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Ni^{3+} et de Cr^{3+} avec Ni^{2+}

à 9,3 GHz

Les dépendances angulaires de T_{1m} pour les transitions 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 sont données sur les figures II - 37 à II - 40.

Chacune de ces courbes présente un minimum de T_{1m} très marqué pour les orientations suivantes :

$\chi = 9\ 1/2^\circ$, transition 1 - 3 champ fort

$\chi = 34\ 1/2^\circ$, transition 1 - 2

$\chi = 68\ 1/2^\circ$, transition 2 - 3 champ fort

$\chi = 64\ 1/2^\circ$, transition 3 - 4.

Ces valeurs de χ correspondent aux intersections des raies de Cr^{3+} avec la raie isotrope de Ni^{3+} (figure II - 35). Or, pour la transition 1 - 2 quand $\chi = 34\ 1/2^\circ$, un processus de cross relaxation harmonique à trois spins de Cr^{3+} a lieu ($\nu_{12} = 2\nu_{23}$), mais son effet n'apparaît pas nettement sur les courbes tracées pour le rubis pur et le minimum obtenu est bien dû à la CRR de Cr^{3+} avec Ni^{3+} .

De plus sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ deux autres minimums, moins prononcés, sont observés dans les conditions suivantes :

$\chi = 48\ 1/2^\circ$, transition 1 - 2

$\chi = 64^\circ$, transition 2 - 3 champ fort.

Ils se produisent pour des orientations où a lieu l'égalité des fréquences de résonance de Cr^{3+} et de Ni^{2+} (figure II - 35). Ces minimums ont des amplitudes analogues à celles des minimums expliqués par la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} . Aussi avons-nous vérifié qu'ils étaient bien dus à Ni^{2+} en recherchant s'il était possible d'obtenir des minimums aux croisements des raies 1 - 3 de Cr^{3+} avec celle de Ni^{2+} à d'autres fréquences. A 9,3 GHz, la CRR ne peut être observée car elle se produit dans la région où les deux raies 1 - 3 se rejoignent au voisinage de $\chi = 29^\circ$.

2 - Cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Ni^{2+} à 8,8 et 10,5 GHz

Les figures II - 41 et II - 42 montrent les intersections des raies 1 - 3 de Cr^{3+} avec la raie de Ni^{2+} à 8,8 et 10,5 GHz.

A 8,8 GHz, la raie de Ni^{2+} croise la raie 1 - 3 champ faible de Cr^{3+} pour $\chi = 24^\circ$. La courbe $T_{1m}(\chi)$ tracée à cette fréquence pour la transition de Cr^{3+} considérée, dans le rubis II 2^*Ni , présente le minimum attendu (figure II - 43). Il est très prononcé.

A la fréquence de 10,5 GHz, l'intersection de la raie 1 - 3 champ fort de Cr^{3+} avec celle de Ni^{2+} a lieu pour $\chi = 34^\circ$. Un minimum est observé en cette orientation pour l'échantillon III 3^*Ni (figure II - 44). La constante de temps mesurée en ce point est voisine de celle notée, pour $\chi = 24^\circ$, sur la raie 1 - 3 champ faible.

3 - Relaxation de Cr^{3+} dans un rubis dopé au nickel et activé

Un troisième rubis dopé au nickel III 3^*Ni (5), de concentrations initiales en chrome et nickel voisines de celles de l'échantillon III 3 Ni, a été irradié par un flux de neutrons thermiques et étudié par spectrométrie γ pour déterminer sa teneur en nickel (méthode d'activation). Après ce traitement, il est noté III 3 Ni a et est à nouveau étudié à 9,3 GHz.

Les dépendances angulaires de la constante de temps T_{1m} pour les transitions, 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 sont respectivement données sur les figures II - 45 à II - 48.

Le traitement par activation entraîne une diminution très marquée du temps de relaxation : les valeurs de T_{1m} sont divisées par un coefficient voisin de dix pour toutes les transitions et pratiquement toutes les orientations.

La CRR de Cr^{3+} avec Ni^{3+} se traduit toujours par des minimums très nets sur les différentes transitions. La raie 2 - 3 champ fort (figure II - 47) présente ce minimum.

Transition 1_3 champ fort

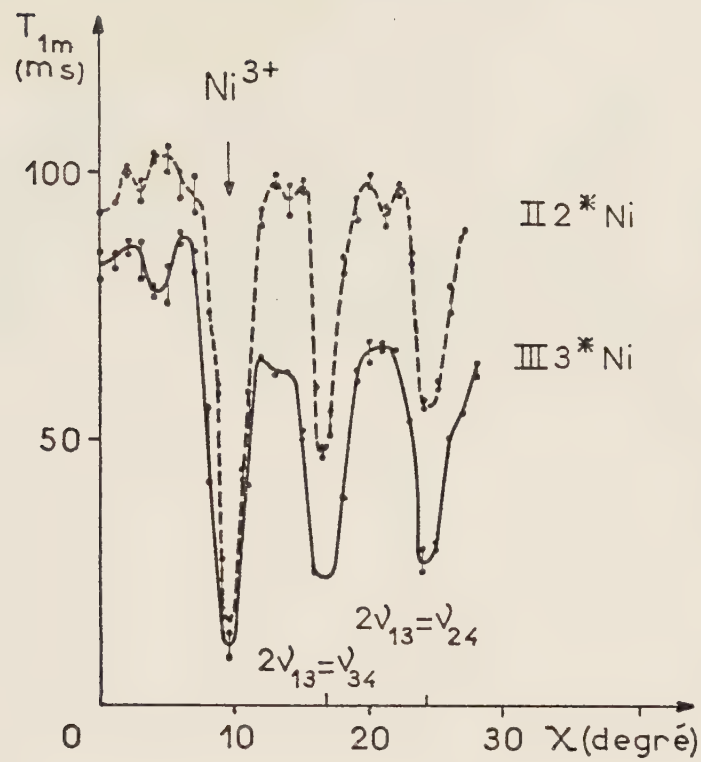


Figure II_37

Transition 1_2

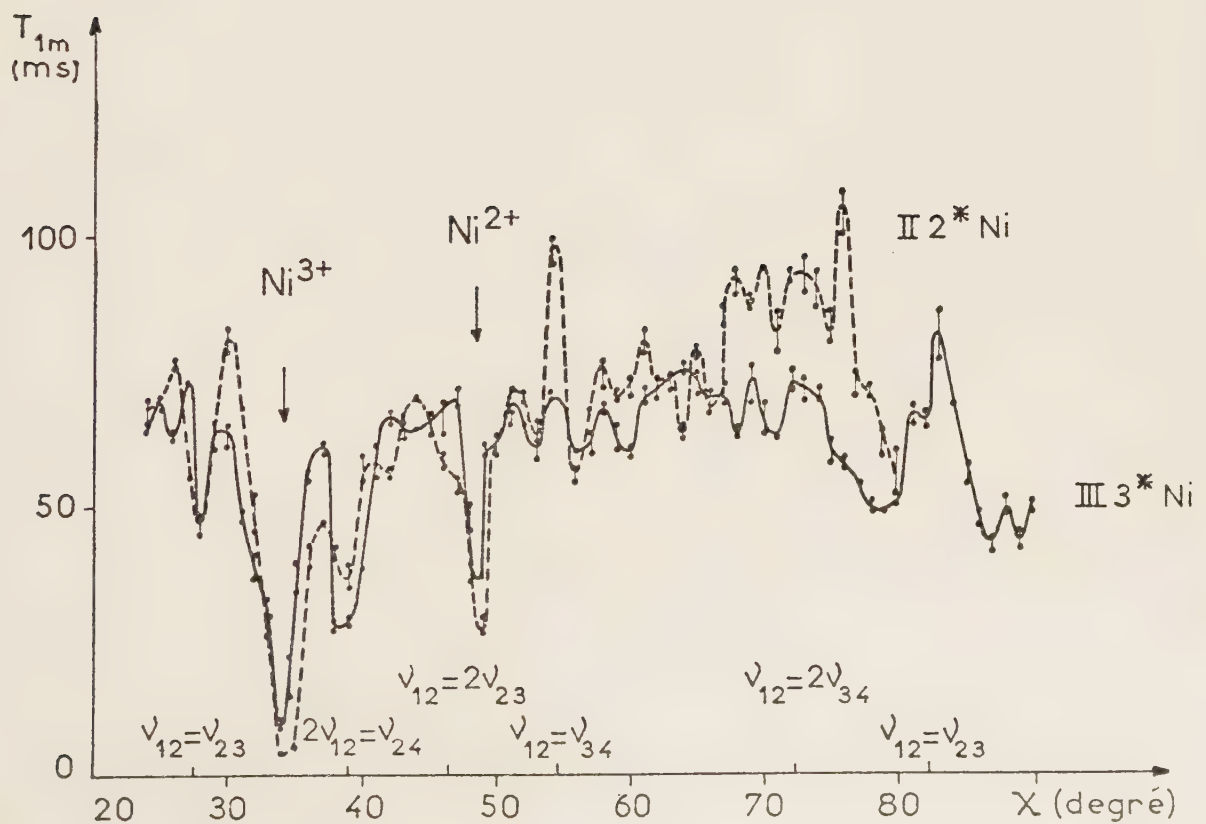


Figure II_38

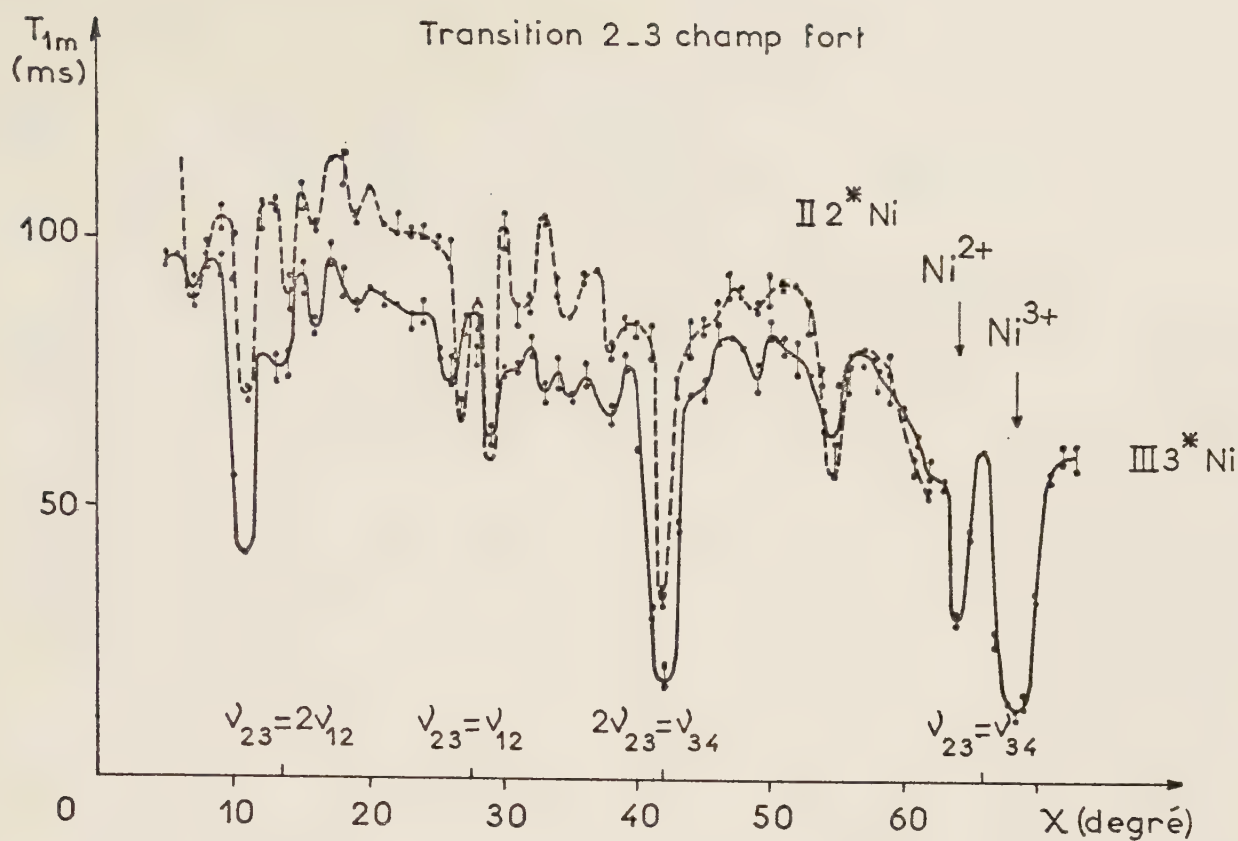


Figure II_39

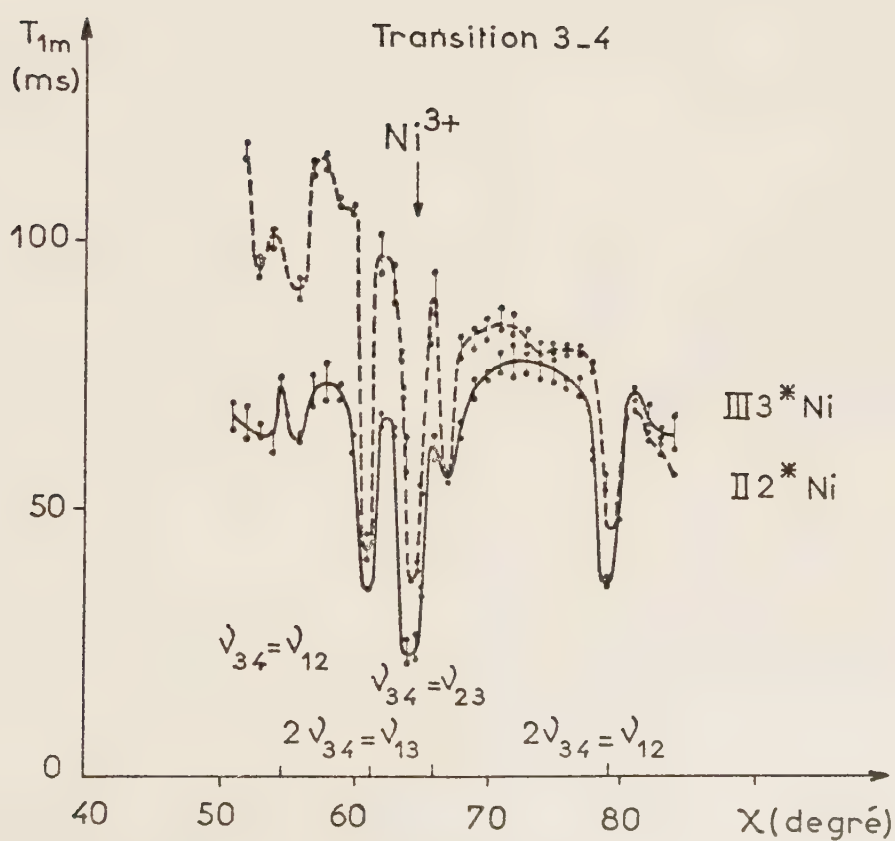


Figure II_40

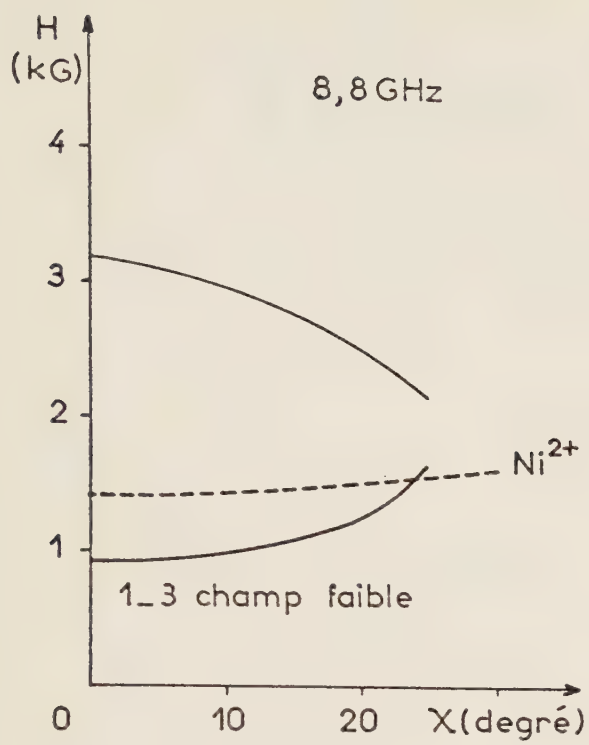


Figure II.41

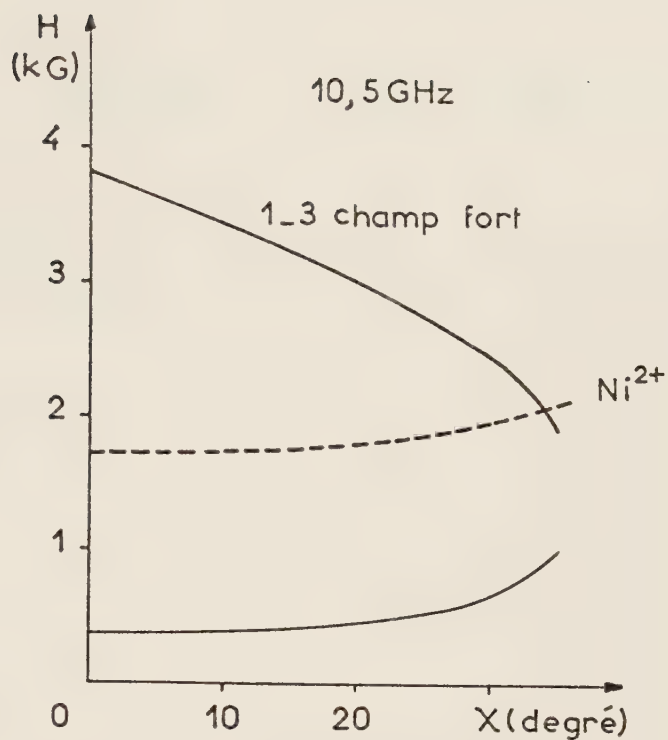


Figure II.42

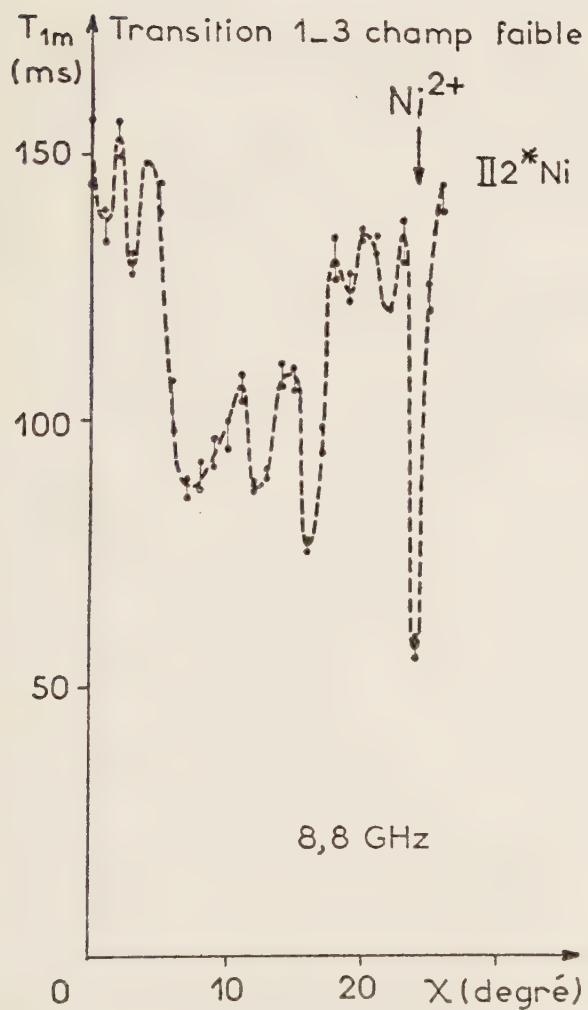


Figure II.43

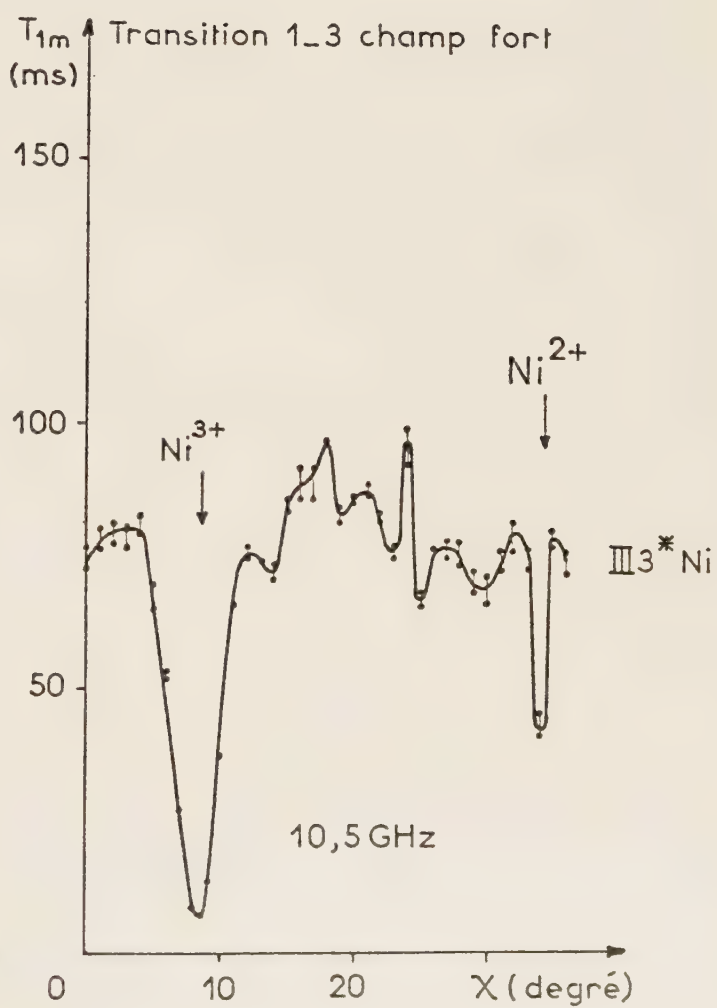


Figure II.44

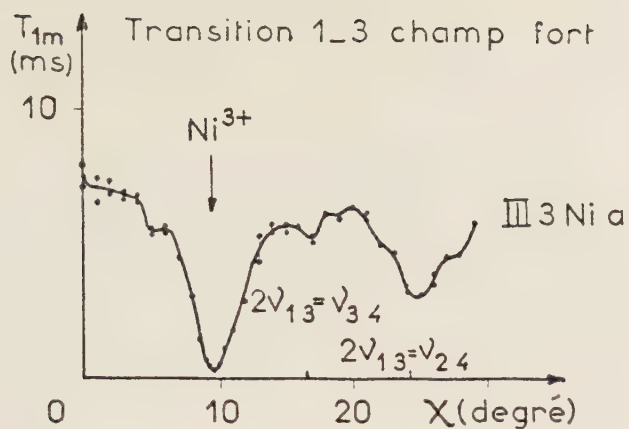


Figure II.45

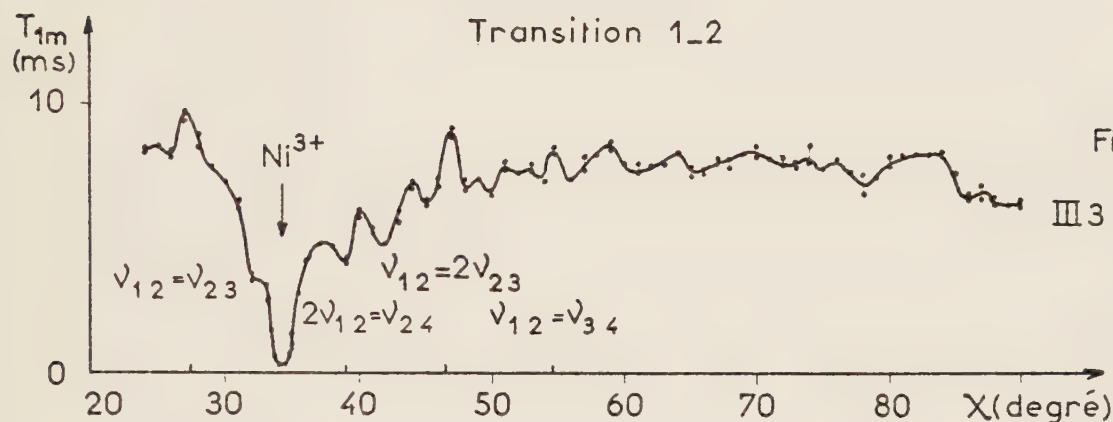


Figure II.46

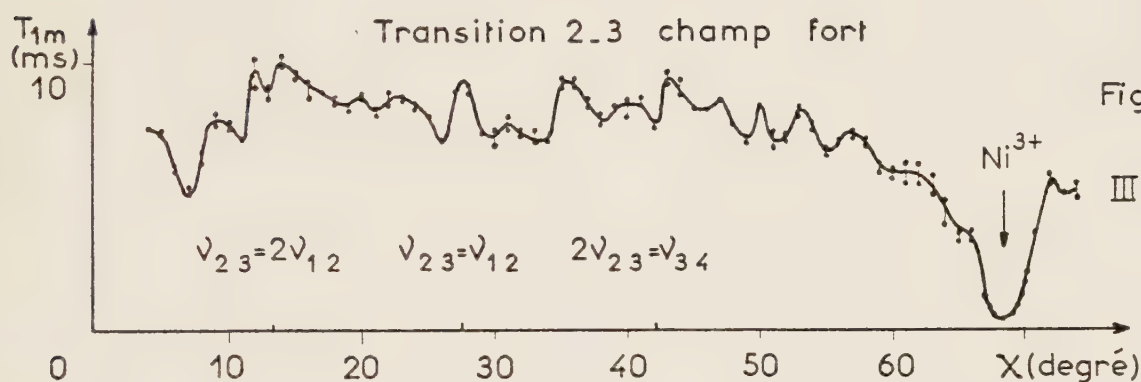


Figure II.47

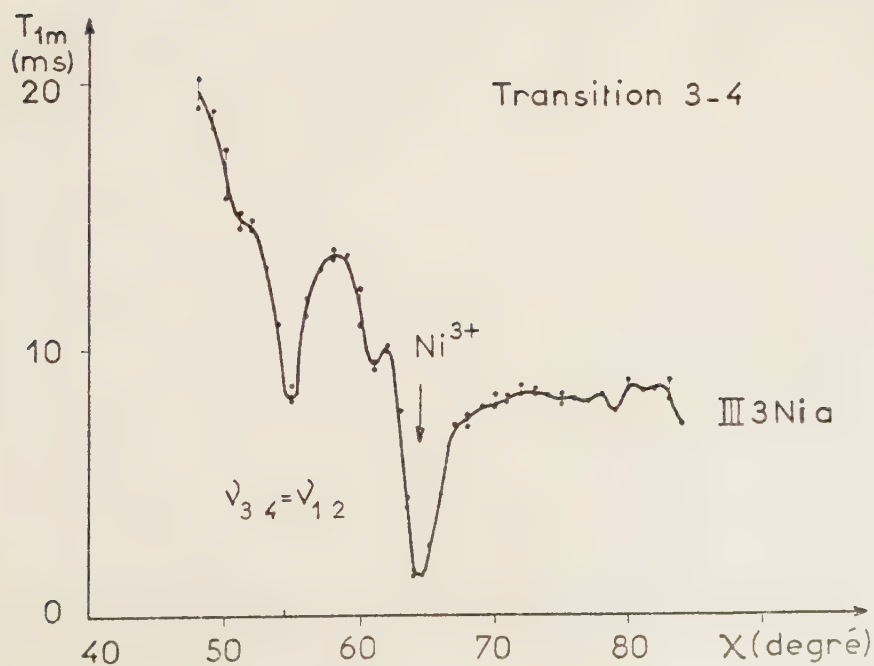


Figure II.48

Par contre, les minimums observés pour $\chi = 48 \text{ } 1/2^\circ$ sur la raie 1 - 2 et $\chi = 64^\circ$ sur la transition 2 - 3 champ fort lors de l'étude des cristaux II 2^* Ni et III 3^* Ni et attribuables à la CRR de Cr^{3+} avec Ni^{2+} ont disparu. Le traitement par activation semble donc diminuer le nombre d'ions Ni^{2+} dans l'échantillon. Marshall et al (94) avaient trouvé une diminution marquée de l'intensité de la raie de RPE de Ni^{2+} dans un échantillon d'alumine dopée au nickel après irradiation γ .

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux montrent clairement par l'existence de minimums très prononcés sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ la CRR de Cr^{3+} avec les raies de RPE de Ni^{3+} , comme dans le cas des autres ions relaxant vite étudiés. Mais il n'a pas été observé de CRR avec les raies acoustiques. Ceci est dû à ce que les transitions acoustiques ne sont pas importantes et que les accidents principaux sur la courbe d'absorption en fonction de χ sont des discontinuités. Aussi les minimums correspondants devraient être très larges. Mais ils sont souvent masqués par d'autres minimums prononcés dus à Cr^{3+} sur les courbes T_{lm} en fonction de χ . Il en résulte que la CRR de Cr^{3+} avec les transitions acoustiques de Ni^{3+} se présente comme une réduction générale de T_{lm} dans un très grand domaine d'angles χ .

Les minimums notés sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ à l'intersection des raies de Cr^{3+} et de Ni^{2+} sont moins marqués. Des expériences faites à plusieurs fréquences vérifient qu'ils sont bien dus à la CRR de Cr^{3+} avec Ni^{2+} . Ce résultat est confirmé par l'étude d'un rubis activé qui ne montre pas les minimums attribuables à Ni^{2+} (l'irradiation provoquant une diminution de la concentration en ions Ni^{2+}).

CONCLUSION

Cette étude de la relaxation de l'ion Cr^{3+} dans des rubis dopés au fer, au silicium, au fer et au silicium, au vanadium, au vanadium et au magnésium, au nickel a montré l'influence des impuretés sur le temps de relaxation de Cr^{3+} .

Nous observons une diminution du temps de relaxation par rapport à celui du rubis pur de même concentration en chrome, due à la cross relaxation non résonnante, pour chacune des transitions de Cr^{3+} quelle que soit l'orientation. Pour une même teneur en chrome, la réduction générale de T_{1m} devient plus importante lorsque la concentration en ions impureté croît. Dans la quatrième partie nous devons tenir compte de cet effet.

Bien que l'ion Fe^{3+} ne soit pas un ion relaxant vite, des minimums assez marqués du temps de relaxation de Cr^{3+} sont observés en de nombreux points de croisement des raies de ces deux ions.

Pour les autres ions étudiés, V^{3+} , V^{4+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} et Fe^{2+} des minimums très évidents sont obtenus dans tous les cas d'égalité de leurs fréquences de résonance avec celle de l'ion de référence.

Pour les ions V^{3+} et V^{4+} , les effets de CRR dus aux composantes hyperfines sont très nets. En particulier, dans le cas de V^{3+} , les courbes correspondant à deux transitions de Cr^{3+} montrent les huit minimums.

L'étude par cross relaxation de rubis dopés au nickel (non activés) a montré qu'ils contenaient à la fois des ions Ni^{3+} et Ni^{2+} , ces derniers étant présents en plus faible quantité.

Des minimums de T_{1m} , très prononcés, dus à la CRR avec Fe^{2+} sont

apparus pour des rubis contenant seulement quelques 10^{-6} ion Fe^{2+} /ion Al^{3+} .

Ces résultats expérimentaux fournissent une nouvelle technique pour la détection d'ions fortement couplés au réseau, même si leurs concentrations sont très faibles.

Troisième Partie

CROSS RELAXATION MULTI-SPINS

ET

CROSS RELAXATION RESONNANTE AVEC
UNE FREQUENCE DIFFERENTE DE CELLE
DE LA TRANSITION ETUDIEE

INTRODUCTION

Les variations angulaires de T_{1m} pour les différentes transitions de Cr^{3+} dans les rubis purs et dopés présentent certains minimums, quelquefois très marqués, non explicables par les mécanismes envisagés jusqu'ici.

Ces minimums paraissent se classer en deux catégories. Les uns semblent liés à la présence du chrome lui-même, les autres à celle de l'impureté introduite (Ni^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , V^{3+} , V^{4+}). Ils nous conduisent à envisager deux types de cross relaxation.

Dans le chapitre III - 1 nous recherchons tous les processus de cross relaxation multi-spins, CRMS, harmonique ou non, faisant intervenir toutes les transitions à l'intérieur de Cr^{3+} et mettant en jeu jusqu'à cinq spins. Nous étudions ensuite certains minimums correspondant à ces mécanismes.

Le chapitre III - 2 est relatif à la CRR des impuretés paramagnétiques avec une fréquence de Cr^{3+} différente de celle de la transition étudiée. Appelons ν_m cette dernière. Les processus à trois spins sont aussi considérés. Les recherches sont faites à différentes fréquences dans le cas où l'impureté est Ni^{3+} ou Ni^{2+} .

Chaque chapitre est complété par une annexe. L'étude de ces deux types de cross relaxation conduit à reprendre certaines courbes représentant les variations angulaires du temps de relaxation de Cr^{3+} dans les rubis purs et dopés. La plupart des figures correspondantes sont données en annexe (A III - 1 pour le chapitre III - 1 et A III - 2 pour le chapitre III - 2). De plus, l'examen de tous les processus à deux et trois spins faisant intervenir Ni^{3+} et Ni^{2+} conduit à un énoncé de nombreux résultats qui paraît long et fastidieux. Aussi tous les cas ne sont-ils pas rapportés dans le chapitre III - 2. Seuls quelques-uns sont étudiés, les autres sont présentés dans l'annexe.

CHAPITRE III - 1

CROSS RELAXATION MULTI-SPINS

Tout processus de CRMS peut entraîner une variation de la population d'au moins un des niveaux intervenant dans la transition de Cr^{3+} étudiée. Il est donc possible qu'il affecte le temps de relaxation de celle-ci.

Nous allons d'abord déterminer toutes les possibilités de CRMS de deux à cinq spins et rechercher s'ils produisent des effets sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ obtenues dans les rubis purs.

Ensuite, nous essaierons d'interpréter les trois minimums non identifiés, les plus importants observés sur des rubis purs ou dopés, et correspondant à des processus de CRMS. Ils se produisent quand $\chi = 11^\circ$ pour la transition 2 - 3 champ fort, $\chi = 11\ 1/2^\circ$ pour la transition 1 - 3 champ faible et $\chi \approx 54\ 1/2^\circ$ pour la transition 2 - 3 champ faible.

I - RECHERCHE DES PROCESSUS DE CROSS RELAXATION MULTI-SPINS A 9,3 GHz

Les états fondamentaux de Cr^{3+} formant un système de quatre niveaux, il y a trois différences d'énergie fondamentale ν_{12} , ν_{23} , ν_{34} . Les processus de CRMS peuvent être décrits d'une façon générale par :

$$av_{12} + bv_{23} - cv_{34} = 0 \quad (\text{III} - 1)$$

où a , b , c sont des constantes positives ou nulles et v_{12} , v_{23} et v_{34} sont interchangeable. De plus, v_{12} , v_{23} et v_{34} se combinent pour former les autres écartements de niveaux v_{13} , v_{24} et v_{14} . Mais il doit être rappelé qu'il n'y a pas de séparation de niveaux d'énergie correspondant à $v_{12} + v_{34}$. Mims et Mc Gee (25) ont écrit à tort que si trois spins sont considérés il est toujours possible de réécrire l'équation (III - 1) sous forme d'un processus harmonique $2v_{ij} = v_{kl}$. Par exemple, $2v_{12} + v_{23} - v_{34} = 0$ donne un processus à trois spins : $v_{12} + v_{13} = v_{34}$ pouvant être réécrit sous la forme : $2v_{13} = v_{24}$. C'est un processus harmonique. Cependant ce n'est pas vrai pour $2v_{23} + v_{12} - v_{34} = 0$ qui donne $v_{23} + v_{13} = v_{34}$ et pour $2v_{23} + v_{34} - v_{12} = 0$ qui devient $v_{23} + v_{24} = v_{12}$.

L'équation (III - 1) est réécrite de façon à toujours considérer le plus petit nombre de spins. Elle fait alors apparaître les différentes séparations v_{ij} de niveaux d'énergie de Cr^{3+} et peut ne pas contenir la fréquence de la transition étudiée v_m . Elle est résolue graphiquement de façon à obtenir des processus mettant en jeu jusqu'à cinq spins. Pour la transition considérée de Cr^{3+} $k \rightarrow l$ par exemple, $v_{kl} = v_m = 9,3$ GHz, les courbes représentant av_{ij} ou leur combinaison $av_{ij} + bv_{rs}$ sont tracées en fonction de χ . Pour chaque angle, les valeurs de v_{ij} (ou v_{rs}) sont déterminées pour le champ magnétique correspondant à la résonance de la transition $k \rightarrow l$. Elles sont déduites des résultats de Chang et Siegman (9) donnant les énergies des états fondamentaux E_1, E_2, E_3, E_4 pour H variant par pas de 500 Gauss et χ par pas de 10° . Nous retrouvons naturellement les mécanismes de cross relaxation harmonique à deux et trois spins considérés jusqu'ici, mais il y a beaucoup d'autres possibilités de CRMS.

Pour la transition 2 - 3 champ fort, la recherche des processus de CRMS a aussi été faite numériquement à Nottingham. Les énergies de l'état fondamental ont été calculées à partir de l'hamiltonien de spin de Cr^{3+} (équation I - 1) en prenant $D' = -5,73$ GHz. Les résultats sont en accord avec ceux déterminés par la méthode graphique pour cette transition.

Les mécanismes de CRMS obtenus pour les transitions 1 - 3 champ faible, 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ faible, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 sont donnés respectivement dans les tables III - 1 à III - 6. Les processus pour lesquels ν_m intervient dans l'équation décrivant le mécanisme sont notés d'une astérisque.

II - EFFETS DES PROCESSUS DE CRMS SUR LA RELAXATION DE Cr^{3+} DANS LES RUBIS

PURS ET DOPES

1 - Observation des processus de CRMS sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ des rubis purs

Les figures III - 1 et A III-1 à A III-5 de l'annexe A III-1 représentent la dépendance angulaire de T_{1m} pour toutes les transitions de Cr^{3+} dans les cinq rubis purs Ve 250, Ve 110, Ve 70, VP 91 et VP 53 déjà étudiés dans la première partie. Les flèches indiquent la position des processus et les chiffres donnent le nombre de spins intervenant dans le mécanisme.

De nombreux extremums semblent pouvoir être expliqués par la CRMS. Parmi les plus évidents, il y a ceux à deux et trois spins déjà étudiés et faisant intervenir ν_m . D'autres paraissent correspondre à des processus non encore considérés jusqu'ici. Ils sont présentés dans la table III - 7. Les autres extremums se trouvant en face des flèches sur les figures III - 1 et A III-1 à A III-5 sont souvent faibles et ont des amplitudes de l'ordre de grandeur des erreurs sur les mesures, aussi est-il difficile d'affirmer leur existence. De plus, les processus sont nombreux et assez proches les uns des autres dans certains cas. L'effet observé peut être dû à l'ensemble de plusieurs mécanismes. Cependant, les extremums les plus marqués correspondent en général à des processus de CRMS mettant en jeu deux ou trois spins.

2 - Minimum de T_{1m} : $\chi = 11^\circ$, transition 2 - 3 champ fort, $\nu_{23} = 9,3$ GHz

a - Observation du minimum

Ainsi que nous venons de le voir, la dépendance angulaire du temps

Transition 1-3 champ faible, $\nu_{13} = 9,3$ GHz

χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins
5	$3\nu_{12} = \nu_{34}$	4
8 1/2	$3\nu_{12} = \nu_{23}$	4
11 1/2	$\nu_{23} = \nu_{34}$	2
16	$2\nu_{12} + \nu_{34} = 2\nu_{23}$	5
18 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{23}$	3
18 3/4	$\nu_{13} + \nu_{23} = 2\nu_{34}$	4
20	$3\nu_{13} = 2\nu_{24}$	5 *
20 3/4	$3\nu_{23} = \nu_{14}$	4
21	$4\nu_{12} = \nu_{24}$	5
22	$3\nu_{12} = 2\nu_{23}$	5
22	$3\nu_{23} = 2\nu_{34}$	5
25	$\nu_{13} = \nu_{34}$	2 *
26	$\nu_{12} = \nu_{23}$	2
27 1/2	$\nu_{23} + \nu_{24} = 3\nu_{12}$	5
28	$2\nu_{13} + \nu_{23} = 2\nu_{34}$	5 *
29 1/2	$\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$	3 *

Table III-1

χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins
1/2	$3\nu_{13} = \nu_{24}$	4*
2	$3\nu_{12} = \nu_{23}$	4
3 1/2	$3\nu_{23} = \nu_{34}$	4
6	$2\nu_{12} = \nu_{23}$	3
8	$2\nu_{12} + 2\nu_{13} = \nu_{24}$	5*
8 1/4	$3\nu_{12} = 2\nu_{23}$	5
9 1/4	$2\nu_{23} + \nu_{13} = \nu_{34}$	4*
11	$4\nu_{23} = \nu_{34}$	5
11 3/4	$\nu_{12} = \nu_{23}$	2
12 1/2	$4\nu_{12} = \nu_{34}$	5
13 1/4	$2\nu_{12} + \nu_{13} = \nu_{34}$	4*
15 1/2	$2\nu_{12} = 3\nu_{23}$	5
15 1/2	$4\nu_{12} = \nu_{24}$	5
17	$2\nu_{13} = \nu_{34}$	3*
17 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{23}$	3
18 1/2	$3\nu_{23} + \nu_{13} = \nu_{34}$	5*
20 1/2	$3\nu_{12} = \nu_{24}$	4
22 1/2	$\nu_{12} = 3\nu_{23}$	4
22 1/2	$\nu_{23} + \nu_{24} = 3\nu_{12}$	5
24 1/2	$2\nu_{13} = \nu_{24}$	3*
25	$\nu_{12} = 4\nu_{23}$	5
26 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{34}$	3
27 3/4	$3\nu_{13} = 2\nu_{34}$	5*
28	$3\nu_{23} + \nu_{13} = \nu_{34}$	5*
29	$2\nu_{23} + \nu_{13} = \nu_{34}$	4*
29 1/2	$\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$	3*
29 1/2	$\nu_{23} + \nu_{24} = 2\nu_{12}$	4

Table III-2

χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins	χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins
11 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{23}$	3 *	56	$3\nu_{23} = 2\nu_{34}$	5
17	$3\nu_{12} = \nu_{34}$	4 *	56 3/4	$4\nu_{23} = \nu_{14}$	5
18	$2\nu_{23} + \nu_{13} = 2\nu_{34}$	5	57	$2\nu_{12} = 3\nu_{23}$	5 *
21	$3\nu_{12} = 2\nu_{23}$	5 *	58 1/2	$\nu_{12} + \nu_{13} = 3\nu_{34}$	5 *
23	$4\nu_{12} = \nu_{24}$	5 *	59 1/2	$3\nu_{13} = 2\nu_{14}$	5
24	$2\nu_{23} = \nu_{34}$	3	60	$\nu_{13} = 2\nu_{34}$	3
26	$4\nu_{23} = \nu_{14}$	5	61	$\nu_{13} + \nu_{23} = 3\nu_{34}$	5
27 1/2	$\nu_{12} = \nu_{23}$	2 *	62	$3\nu_{12} = 2\nu_{24}$	5 *
29 1/2	$3\nu_{12} = \nu_{24}$	4 *	63 1/2	$\nu_{23} = \nu_{34}$	2
31 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{34}$	3 *	66	$2\nu_{12} = 3\nu_{34}$	5 *
31 1/2	$2\nu_{12} = 3\nu_{23}$	5 *	67 1/2	$3\nu_{23} = \nu_{14}$	4
33 1/2	$\nu_{24} + \nu_{23} = 3\nu_{12}$	5 *	68	$\nu_{13} = 3\nu_{34}$	4
34 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{23}$	3 *	68 1/2	$\nu_{24} + \nu_{34} = 2\nu_{12}$	4 *
36 1/2	$2\nu_{12} + \nu_{13} = 2\nu_{34}$	5 *	69 1/2	$2\nu_{23} = 3\nu_{34}$	5
38	$3\nu_{13} = 2\nu_{24}$	5	72 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{34}$	3 *
39	$2\nu_{12} = \nu_{24}$	3 *	72 3/4	$\nu_{13} = 4\nu_{34}$	5
41	$3\nu_{12} = 2\nu_{34}$	5 *	74	$\nu_{23} = 2\nu_{34}$	3
42	$\nu_{13} = \nu_{34}$	2	75 1/2	$2\nu_{34} + \nu_{12} = 2\nu_{23}$	5 *
44	$3\nu_{23} = \nu_{34}$	4	77	$2\nu_{13} = 3\nu_{24}$	5
46 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{23}$	3 *	77 1/2	$2\nu_{34} + \nu_{24} = 2\nu_{12}$	5 *
51	$2\nu_{23} = \nu_{34}$	3	78 1/4	$\nu_{12} = 3\nu_{34}$	4 *
52 1/4	$\nu_{13} + \nu_{23} = 2\nu_{34}$	4	79	$\nu_{23} = 3\nu_{34}$	4
53	$2\nu_{13} = 3\nu_{34}$	5	82 1/2	$\nu_{12} = \nu_{23}$	2 *
54 3/4	$\nu_{12} = \nu_{34}$	2 *	82 1/2	$\nu_{12} = 4\nu_{34}$	5 *

Table III-3

χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins
0 -8	$3\nu_{12} = \nu_{34}$	4
9	$\nu_{13} = 3\nu_{34}$	4
11	$\nu_{13} = 3\nu_{34}$	4
18 1/2	$\nu_{23} = 3\nu_{34}$	4*
27	$2\nu_{12} = \nu_{34}$	3
35	$\nu_{13} = 4\nu_{34}$	5
41	$3\nu_{12} = 2\nu_{34}$	5
54 3/4	$\nu_{12} = \nu_{34}$	2
54 3/4	$\nu_{23} = 4\nu_{34}$	5*
54 3/4	$3\nu_{23} = 2\nu_{14}$	5*
61	$3\nu_{34} + \nu_{12} = \nu_{23}$	5*
63	$4\nu_{12} = \nu_{24}$	5
65	$2\nu_{12} = 3\nu_{34}$	5
68	$\nu_{23} = 3\nu_{12}$	4*
71 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{34}$	3
73	$3\nu_{12} = \nu_{24}$	4
76	$\nu_{12} = 3\nu_{34}$	4
76 1/2	$\nu_{24} + \nu_{34} = 3\nu_{12}$	5
76 1/2	$2\nu_{12} + \nu_{34} = \nu_{23}$	4*
80	$\nu_{23} = 2\nu_{12}$	3*
81	$\nu_{12} = 4\nu_{34}$	5
82	$2\nu_{12} = \nu_{24}$	3
82	$\nu_{12} + \nu_{13} = 2\nu_{24}$	4
83 1/2	$\nu_{24} + \nu_{34} = 2\nu_{12}$	4
85	$\nu_{23} + \nu_{24} = 3\nu_{12}$	5*
85	$3\nu_{12} = 2\nu_{24}$	5

Table III-4

χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins	χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins
4	$2\nu_{13} = \nu_{34}$	3	45 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{24}$	3
6 3/4	$\nu_{23} = 4\nu_{12}$	5*	49 1/2	$\nu_{13} + \nu_{23} = 2\nu_{34}$	4*
9 1/4	$\nu_{23} = 3\nu_{12}$	4*	49 1/2	$\nu_{24} + \nu_{34} = 3\nu_{12}$	5
9 1/2	$3\nu_{12} + \nu_{13} = \nu_{34}$	5	49 1/2	$3\nu_{23} = 2\nu_{12}$	5*
11	$\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$	3*	51 1/4	$2\nu_{13} = 3\nu_{34}$	5
13	$2\nu_{12} + \nu_{13} = \nu_{34}$	4	54 3/4	$\nu_{12} = \nu_{34}$	2
13 1/2	$\nu_{23} = 2\nu_{12}$	3*	55	$3\nu_{23} = 2\nu_{34}$	5*
16	$4\nu_{23} = \nu_{14}$	5*	55	$4\nu_{23} = \nu_{14}$	5*
16 1/4	$4\nu_{12} = \nu_{34}$	5	58 1/2	$\nu_{12} + \nu_{13} = 3\nu_{34}$	5
16 1/2	$3\nu_{13} = 2\nu_{34}$	5	60 1/4	$3\nu_{12} = 2\nu_{24}$	5
18	$2\nu_{23} = 3\nu_{12}$	5*	60 1/2	$\nu_{13} = 2\nu_{34}$	3
19	$2\nu_{13} = \nu_{24}$	3	61 1/2	$3\nu_{23} = 2\nu_{12}$	5*
21 1/2	$3\nu_{12} = \nu_{34}$	4	62 1/2	$\nu_{13} + \nu_{23} = 3\nu_{34}$	5*
23	$4\nu_{12} = \nu_{24}$	5	66	$\nu_{23} = \nu_{34}$	2*
24	$2\nu_{13} + \nu_{23} = 2\nu_{34}$	5*	66 1/2	$2\nu_{12} = 3\nu_{34}$	5
24 3/4	$2\nu_{13} + \nu_{12} = 2\nu_{34}$	5	67 1/2	$\nu_{24} + \nu_{34} = 2\nu_{12}$	4
27 1/2	$\nu_{23} = \nu_{12}$	2*	70	$\nu_{13} = 3\nu_{34}$	4
30 1/2	$3\nu_{12} = \nu_{24}$	4	72 1/2	$\nu_{12} = 2\nu_{34}$	3
31 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{34}$	3	72 1/2	$3\nu_{23} = \nu_{14}$	4*
32 3/4	$3\nu_{13} = 2\nu_{24}$	5	72 1/2	$2\nu_{23} = 3\nu_{34}$	5*
34 1/2	$\nu_{13} = \nu_{34}$	2	75	$\nu_{13} = 4\nu_{34}$	5
37	$2\nu_{23} + \nu_{13} = 2\nu_{34}$	5*	76 1/2	$\nu_{23} = 2\nu_{34}$	3*
40 1/2	$\nu_{23} + \nu_{24} = 3\nu_{12}$	5*	77	$2\nu_{13} = 3\nu_{24}$	5
40 3/4	$3\nu_{12} = 2\nu_{34}$	5	78 1/2	$2\nu_{34} + \nu_{12} = 2\nu_{23}$	5*
42	$2\nu_{23} = \nu_{34}$	3*	79	$3\nu_{34} = \nu_{12}$	4
44 1/2	$\nu_{12} + \nu_{13} = 2\nu_{34}$	4	82 1/2	$\nu_{23} = \nu_{12}$	2*
			82 1/2	$\nu_{23} = 4\nu_{34}$	5*

Table III-5

Transition 3-4, $\nu_{34} = 9,3 \text{ GHz}$

χ (degré)	Mécanisme	Nombre de spins
29	$\nu_{12} = \nu_{23}$	2
35	$3\nu_{23} = \nu_{24}$	4
40 1/2	$2\nu_{34} = 3\nu_{12}$	5 *
41	$\nu_{23} + \nu_{24} = 3\nu_{12}$	5
44 1/4	$\nu_{12} + \nu_{13} = 2\nu_{34}$	4 *
45 1/2	$2\nu_{12} = \nu_{24}$	3
47 1/2	$2\nu_{12} = 3\nu_{23}$	5
49 1/4	$\nu_{24} + \nu_{34} = 3\nu_{12}$	5 *
50 1/2	$\nu_{13} + \nu_{23} = 2\nu_{34}$	4 *
52	$3\nu_{34} = 2\nu_{13}$	5 *
54 3/4	$\nu_{34} = \nu_{12}$	2 *
57	$2\nu_{34} = 3\nu_{23}$	5 *
58 3/4	$\nu_{13} + \nu_{12} = 3\nu_{34}$	5 *
59	$3\nu_{12} = 2\nu_{24}$	5
59	$4\nu_{23} = \nu_{14}$	5
61	$2\nu_{34} = \nu_{13}$	3 *
62 1/2	$\nu_{13} + \nu_{23} = 3\nu_{34}$	5 *
64	$2\nu_{12} = 3\nu_{23}$	5
66	$\nu_{34} = \nu_{23}$	2 *
67	$3\nu_{34} = 2\nu_{12}$	5 *
67 1/2	$\nu_{24} + \nu_{34} = 2\nu_{12}$	4 *
68	$\nu_{12} + \nu_{13} = 2\nu_{24}$	4
71 1/2	$3\nu_{34} = \nu_{13}$	4 *
74 1/2	$3\nu_{23} = \nu_{14}$	4
76	$3\nu_{34} = 2\nu_{23}$	5 *
79	$2\nu_{34} = \nu_{12}$	3 *

Table III-6

Transition	χ (degré)	Mécanisme	Extremum pouvant correspondre
1 - 3 champ faible	5 11 1/2 18 1/2 18 3/4	$3v_{12} = v_{34}$ $v_{23} = v_{34}$ $2v_{12} = v_{23}$ $v_{13} + v_{23} = 2v_{34}$	minimum minimum maximum
1 - 3 champ fort	11 3/4	$v_{12} = v_{23}$	minimum
1 - 2	51 60	$2v_{23} = v_{34}$ $v_{13} = 2v_{34}$	minimum (Ve 70) maximum (Ve 250) minimum (Ve 70, Ve 110) maximum (Ve 250)
2 - 3 champ faible	54 3/4 71 1/2	$v_{12} = v_{34}$ $v_{12} = 2v_{34}$	minimum minimum (VP 53, VP 91) maximum (Ve 250)
2 - 3 champ fort	11 34 1/2 45 1/2 72 1/2	$v_{23} + v_{13} = v_{34}$ $v_{13} = v_{34}$ $2v_{12} = v_{24}$ $v_{12} = 2v_{34}$	minimum minimum (VP 53, VP 91 Ve 70, Ve 110) maximum (Ve 250) minimum minimum (Ve 110, Ve 250) maximum (Ve 70)
3 - 4	45 1/2	$2v_{12} = v_{24}$	minimum

Table III - 7

Figure 1 displays five vertically stacked plots showing the dependence of the time delay T_{1m} (ms) on the angle X (degree) for different stars. The stars are VP 53, VP 91, Ve 70, Ve 110, and Ve 250. Each plot shows a curve with data points and arrows indicating specific features. The y-axis for all plots ranges from 0 to 300 ms, and the x-axis ranges from 0 to 90 degrees.

Figure III-1

de relaxation T_{1m} pour la transition 2 - 3 champ fort de Cr^{3+} dans les échantillons de rubis purs présente un minimum très net pour $\chi = 11^\circ$ à 9,3 GHz (figure III - 1). Ce minimum est aussi très marqué dans les rubis dopés au fer (figure II - 6), au fer et au silicium (figure II - 17) et au nickel (figure II - 39). Dans les rubis dopés au vanadium il est masqué par la CRR avec l'ion V^{4+} .

b - Interprétation : cross relaxation non harmonique

La table III - 5 indique pour $\chi = 11^\circ$ un processus non harmonique à trois spins : $\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$. Il peut être la cause du minimum considéré.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié en fonction de la fréquence la variation angulaire expérimentale de ce minimum et celle calculée pour le processus de CRMS proposé. Les mesures de T_{1m} sont effectuées à 8,8, 9,3, 9,62, 10,0 et 10,5 GHz dans l'échantillon dopé au nickel III 3* Ni (figure III - 2). Les valeurs de χ pour lesquelles le minimum se produit et celles correspondant au processus $\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$ sont données dans la table III - 8.

$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) expérimental	χ (degré) $\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$
8,8	13	13 1/2
9,3	11	11
9,62	9	9
10,0	7 1/2	8
10,5	5	5
11,47	—	0

Table III - 8

Les variations avec la fréquence de l'angle χ pour lequel le processus de cross relaxation non harmonique $\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$ peut avoir lieu

sont en parfait accord avec celles déterminées expérimentalement.

Remarque

C'est le seul processus non harmonique à trois spins pouvant être mis en évidence à 9,3 GHz. Il en existe un autre identique ($\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$) qui se produit vers $\chi = 29\ 1/2^\circ$ à l'endroit où les raies 1 - 3 champ fort et 1 - 3 champ faible sont très larges et se rejoignent. Un autre processus à trois spins non harmonique est $\nu_{23} + \nu_{24} = \nu_{12}$. Nous n'avons pas trouvé une telle relation à 9,3 GHz.

3 - Minimum de T_{lm} : $\chi = 11\ 1/2^\circ$, transition 1 - 3 champ faible, $\nu_{13} = 9,3\text{GHz}$

a - Observation du minimum

Un minimum très marqué est observé pour $\chi = 11\ 1/2^\circ$ sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ tracées pour la transition 1 - 3 champ faible à 9,3 GHz. Il apparaît pour tous les rubis purs Ve et VP étudiés (figure A III-1) et pour les rubis dopés au nickel, au vanadium et au vanadium et au magnésium (figures III - 10, III - 27 et III - 29 du chapitre suivant). Par contre, dans les rubis dopés au fer et au fer et au silicium ce minimum ne peut être mis en évidence : il est masqué par la CRR avec l'ion Fe^{2+} .

b - Essai d'interprétation

- Première hypothèse : processus $\nu_{23} = \nu_{34}$

La table III - 1 indique, pour $\chi = 11\ 1/2^\circ$, le mécanisme $\nu_{23} = \nu_{34}$. L'égalité des fréquences entre les niveaux 2 - 3 et 3 - 4 est peut-être la cause de ce minimum. De plus, l'angle des deux courbes $\nu_{23} = f(\chi)$ et $\nu_{34} = f(\chi)$ en leur croisement étant assez petit pourrait expliquer la largeur du minimum observé, (les courbes sont celles définies au paragraphe I).

Une étude en fonction de la fréquence est alors effectuée. Les mesures sont faites à 9,1, 9,15, 9,2, 9,3, 9,4, 9,5 et 9,58 GHz dans

le rubis Ve 110. La figure III - 3 indique les résultats obtenus à 9,4 et 9,5 GHz. A 9,1 GHz ce minimum n'apparaît plus, il se produit pour $\chi = 0^\circ$ lorsque $\nu_{13} = 9,17$ GHz. A des fréquences plus élevées nous ne pouvons le suivre. En effet, pour la transition 1 - 3 champ faible, la valeur de T_{1m} décroît lorsque χ augmente et devient plus petite que celle correspondant au minimum considéré. Le processus qui donne lieu au minimum étudié serait donc moins important que celui entraînant la diminution de T_{1m} , quand χ croît dans les rubis Ve. Nous trouvons à nouveau ce minimum aux fréquences de 9,75 et 10,0 GHz avec l'échantillon VP 91 (figure III - 3), ce cristal donnant des constantes de temps plus longues que celles mesurées avec le rubis Ve dans le domaine d'angle considéré. La position de ce minimum a également été déterminée aux fréquences de 9,245 GHz lors de l'étude du cristal VP 53 et 9,345 GHz avec le rubis dopé au nickel III 3 Ni a. Les valeurs de χ correspondant au minimum étudié et au processus de CRMS mis en cause, $\nu_{23} = \nu_{34}$, déterminées pour les différentes fréquences de résonance sont données dans la table III - 9.

$\nu_m = \nu_{13}$ (GHz)	χ (degré) expérimental	χ (degré) $\nu_{23} = \nu_{34}$	χ_c (degré) $\nu_{13} = \nu_{raie\ isotrope}$
9,1	—	—	—
9,15	0	—	—
9,17	—	0	0
9,20	7	6	6 1/2
9,245	9	8	9
9,3	11 1/2	11 1/2	11 1/2
9,345	13 1/2	12 1/2	13 1/2
9,4	15 1/2	14 1/2	15 1/2
9,5	18 1/2	18	18 1/2
9,58	21	20	20 1/2
9,75	24 1/2	24	24
10,0	28 1/2	28 1/2	28 1/2

Table III - 9

Le minimum étudié et le processus $\nu_{23} = \nu_{34}$ donnent des résultats analogues en fonction de la fréquence. Cependant, il apparaît entre l'expérience et le calcul un écart systématique de un degré aux basses fréquences, de un demi degré seulement à 9,75 GHz et nul à 10,0 GHz. Cette étude semblerait confirmer notre première hypothèse.

Remarque 1

Si le processus $\nu_{23} = \nu_{34}$ est responsable du minimum observé, la cross relaxation ne peut se produire par interaction magnétique dipôle-dipôle faisant intervenir la transition 3-4 pour les valeurs de χ considérées. En effet, pour $\chi = 10^\circ$ par exemple :

$$|3\rangle = 0,998 \left| \frac{3}{2} \right\rangle - 0,057 \left| \frac{1}{2} \right\rangle + 0,006 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + 0,0003 \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$|4\rangle = -0,00005 \left| \frac{3}{2} \right\rangle + 0,001 \left| \frac{1}{2} \right\rangle - 0,032 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + 0,999 \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$$

Mais l'égalité $\nu_{23} = \nu_{34}$ peut s'écrire sous la forme $2\nu_{23} = \nu_{24}$.

Remarque 2

Nous avons comparé l'effet éventuel de ce processus, $\nu_{23} = \nu_{34}$, à celui dû à $\nu_{13} = \nu_{34}$ quand $\chi = 25^\circ$ pour cette même raie. Le dernier mécanisme donne un minimum très marqué dans le cas des rubis VP et Ve de faibles teneurs en chrome avec des valeurs de T_{lm} du même ordre de grandeur voir même plus courtes que celles relevées pour $\chi = 11 \frac{1}{2}^\circ$. Mais il est peu marqué dans certains rubis dopés alors que le minimum à $\chi = 11 \frac{1}{2}^\circ$ persiste toujours.

- Deuxième hypothèse : existence d'une raie isotrope

Le minimum peut aussi être interprété par la CRR avec un ion, un défaut ou un groupe d'ions présent dans les rubis et possédant une raie isotrope croisant la raie 1 - 3 champ faible pour $\chi = 11 \frac{1}{2}^\circ$. L'intersection des courbes $H(\chi)$ se faisant suivant un petit angle pourrait encore expliquer le minimum large observé.

Transition 2_3 champ fort ($III\ 3^*Ni$)

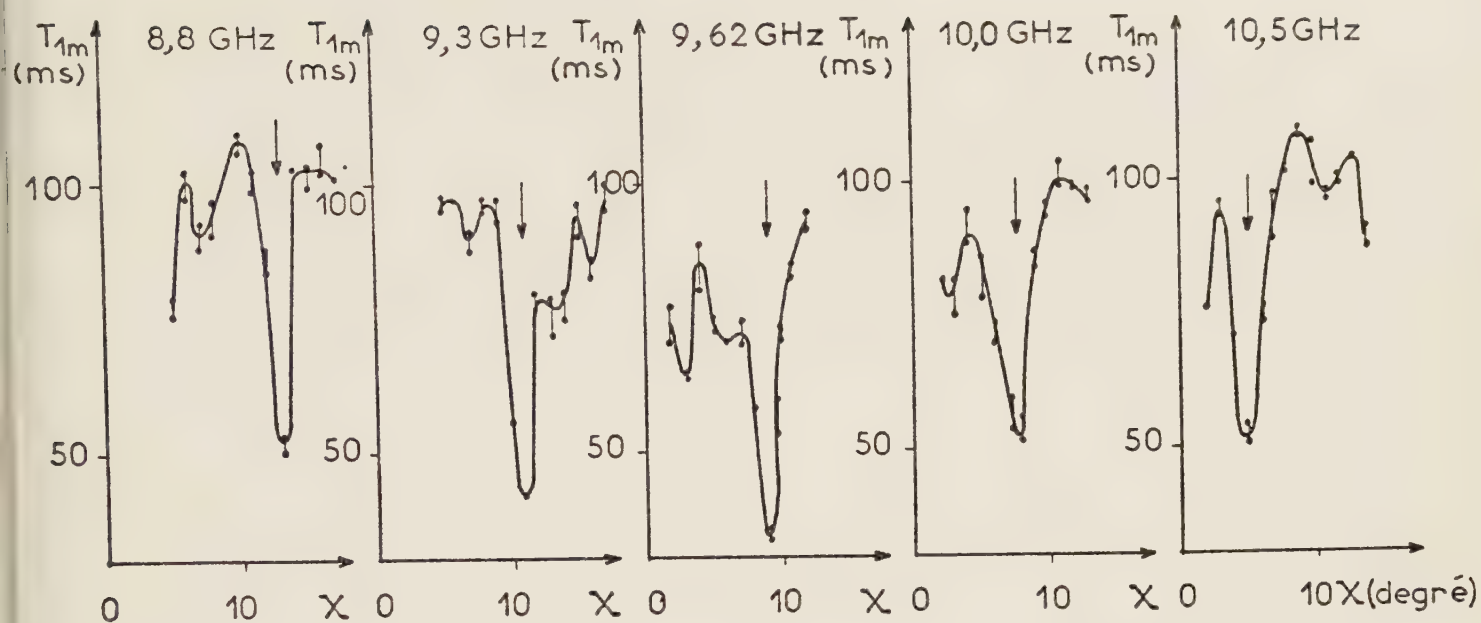


Figure III_2

Transition 1_3 champ faible

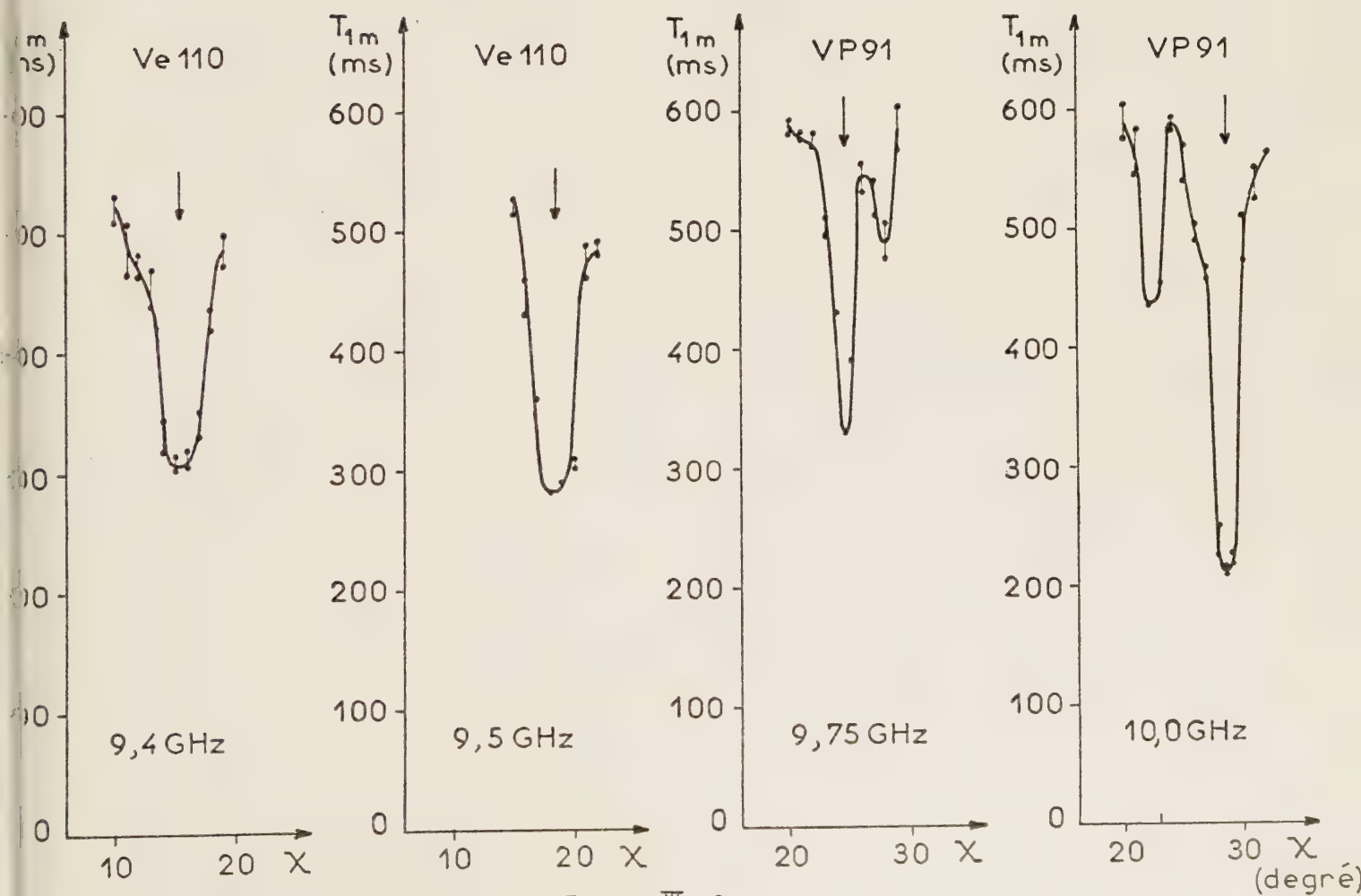


Figure III_3

Afin de juger cette deuxième hypothèse, nous déterminons à différentes fréquences les points de croisement χ_c de la raie 1 - 3 champ faible avec la raie isotrope dont le champ magnétique serait 840 Gauss à 9,3 GHz. Il n'y a pas de point d'intersection à 9,1 GHz, ni à 9,15 GHz. Le premier point commun apparaît pour $\chi = 0^\circ$ lorsque $\nu_{13} = 9,17$ GHz. Les valeurs obtenues pour χ_c sont données dans la table III - 9. Elles sont en accord avec l'expérience.

Mais l'hypothèse de la raie isotrope entraîne l'existence d'un autre point de croisement avec la raie 2 - 3 champ faible de Cr^{3+} pour $\chi = 80^\circ$ à 9,3 GHz (figure III - 4). Un minimum de T_{1m} est effectivement observé, dans ces conditions, dans les deux rubis VP 53 et VP 91 (figure III - 5). C'est seulement pour ces échantillons que le minimum peut être détecté, car pour de tels cristaux le temps de relaxation de la transition 2 - 3 champ faible est grand, de l'ordre de 500 ms, et la valeur de T_{1m} au minimum est voisine de 300 ms. Cette valeur est identique à celle obtenue, avec ces mêmes échantillons, pour la transition 1 - 3 champ faible au minimum étudié pour $\chi = 11\ 1/2^\circ$. Dans le cas des rubis présentant une réduction de T_{1m} , si le temps de relaxation mesuré pour la raie 2 - 3 champ faible est inférieur à 300 ms, le minimum envisagé peut ne pas être observable. Le rubis Ve 250 ne présente, en effet, pas de minimum à $\chi = 80^\circ$ (figure A III - 4).

Mais pour cette orientation, un processus de CRMS a lieu. Il s'agit de $\nu_{23} = 2\ \nu_{12}$. L'évolution du minimum en fonction de la fréquence est déterminée à partir des mesures de T_{1m} faites à 8,64 et 9,4 GHz avec le rubis VP 53 et 9,75 GHz avec le cristal VP 91 (figure III - 5). Les valeurs trouvées expérimentalement pour χ , celles de χ_c (angle au croisement de la raie isotrope avec la raie 2 - 3 champ faible), et de χ correspondant à $\nu_{23} = 2\nu_{12}$ sont données dans la table III - 10.

$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) expérimental	χ_c (degré) $\nu_{23} = \nu_{\text{raie isotrope}}$	χ (degré) $\nu_{23} = 2\nu_{12}$
8,64	68 1/2	68	68 1/2
9,3	80	79 3/4	80
9,4	83 1/2	82 1/2	83
9,75	88	89 1/2	89 1/2

Table III - 10

Les deux effets donnent à un demi degré près les mêmes résultats et sont en accord avec le déplacement du minimum lorsque la fréquence varie. Donc nous ne pouvons conclure si ce minimum pour la transition 2 - 3 champ faible est dû à la raie isotrope ou au processus $\nu_{23} = 2\nu_{12}$. Pour le rubis Ve 250 un maximum est observé à 9,3 GHz quand $\chi = 80^\circ$. Il pourrait correspondre à la cross relaxation harmonique.

- Conclusion

Il est difficile de savoir si la raie isotrope envisagée existe ou non. Nous ne pouvons encore expliquer de façon certaine le minimum très prononcé observé sur la transition 1 - 3 champ faible en choisissant une des hypothèses : mécanisme $\nu_{23} = \nu_{34}$ ou cross relaxation avec un centre dû à la présence ou à l'introduction du chrome, relaxant plus rapidement que Cr^{3+} et possédant une raie isotrope. Ce minimum paraît en effet lié au chrome puisqu'il est observé dans tous les rubis purs et dopés (à l'exception de ceux contenant Fe^{2+}).

4 - Minimums de T_{1m} observés sur la transition 2 - 3 champ faible

a - Minimum de T_{1m} : $\chi = 54\ 3/4^\circ$, transition 2 - 3 champ faible

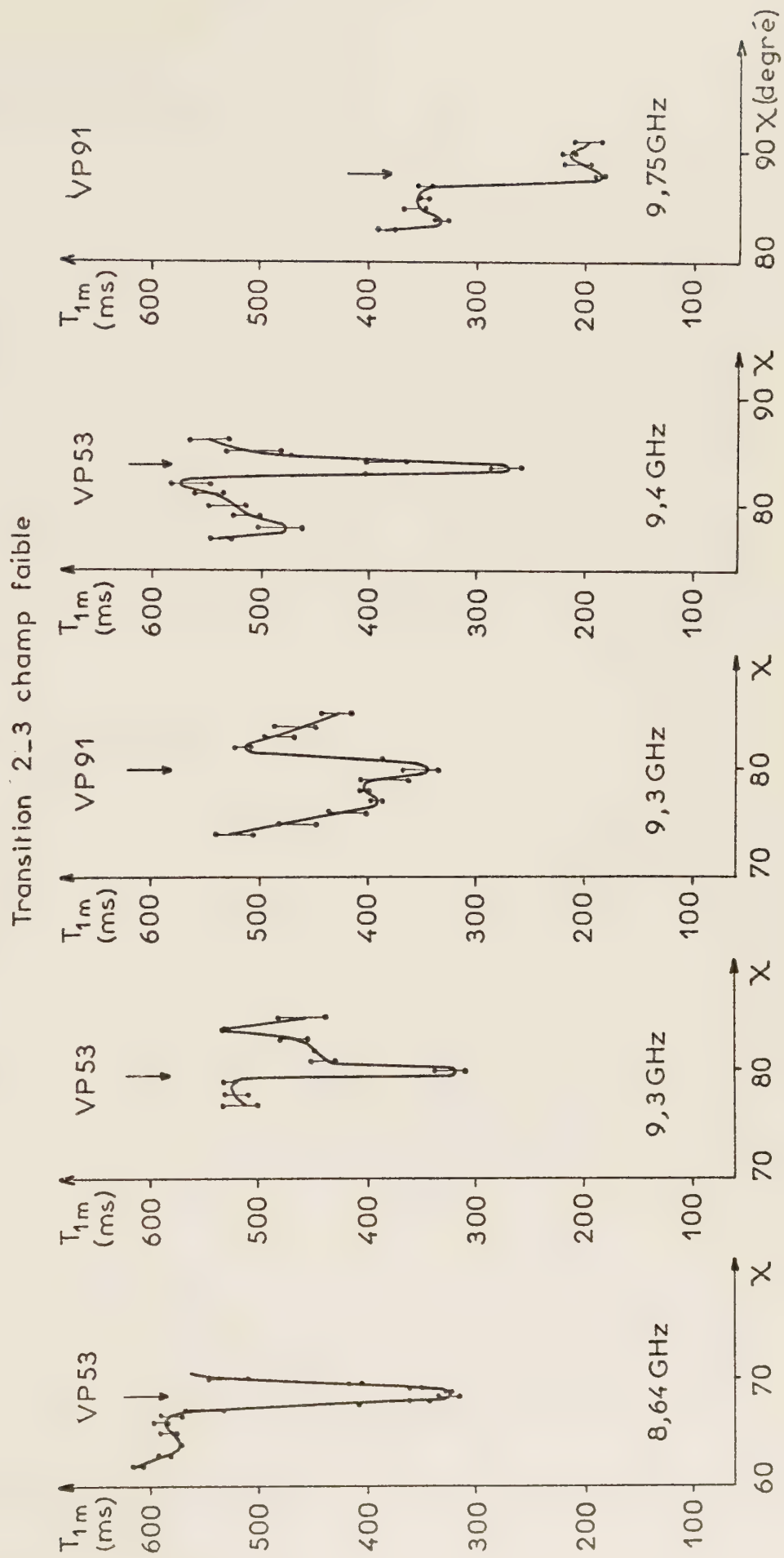
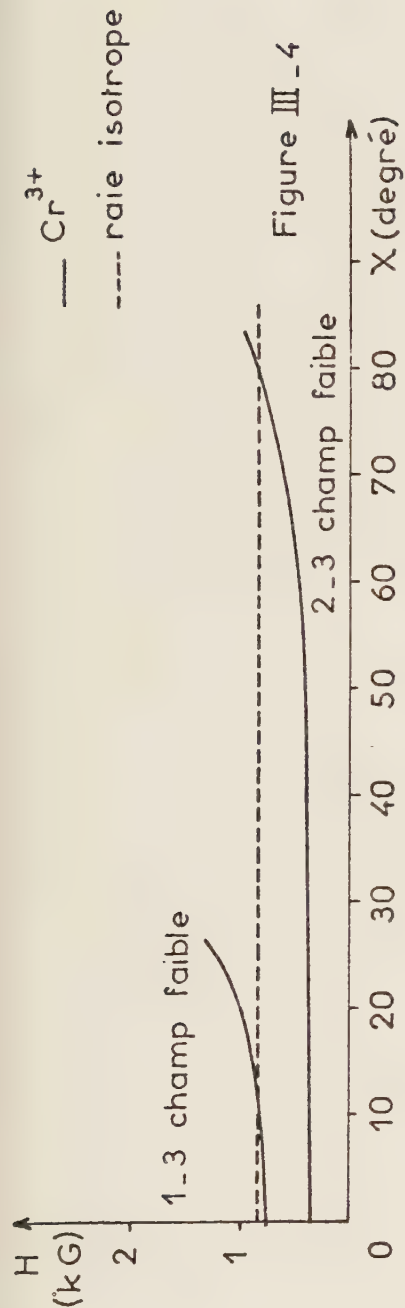


Figure III_5

- Observation du minimum

L'étude d'un rubis pur de concentration 250×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} et ayant été irradié par un rayonnement γ a montré un minimum très prononcé pour $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$ sur la courbe $T_{\text{lm}}(\chi)$ de la transition 2 - 3 champ faible. Avant irradiation ce rubis pur, similaire du Ve 250 étudié, présentait un minimum qui n'était pas très marqué. Ce dernier observé très nettement le lendemain de l'irradiation γ , puis cinq mois après (figure III - 6) persiste trois ans plus tard (figure III - 9). Il existe également sur les courbes de certains rubis dopés au vanadium II 2^*V et III 3^*V , au vanadium et au magnésium II 1V Mg et III 2V Mg (figure III - 7) et au nickel II 2^*Ni , III 3^*Ni , III 3Ni a et J $1/2 \text{Ni}$ (figure III - 8). L'échantillon J $1/2 \text{Ni}$ est un rubis n'ayant pas été préparé avec les mêmes poudres que celles utilisées pour les autres rubis dopés au nickel mais dont les constantes de temps sont comparables à celles données par le rubis III 3Ni a .

- Etude du processus $\nu_{12} = \nu_{34}$ ($\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$)

Des mesures de T_{lm} effectuées avec les rubis dopés au nickel à 8,8 GHz (échantillon II 2^*Ni et III 3^*Ni) et à 9,62 GHz (cristal III 3^*Ni) montrent que le minimum se trouve toujours à $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$ (figure III - 8). Une expérience faite également à 8,8 GHz avec le rubis irradié confirme ce résultat.

Le processus $\nu_{12} = \nu_{34}$ se produit à $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$ quelle que soit la fréquence. Aux fréquences envisagées il existe d'autres processus : $\nu_{23} = 3\nu_{34}$ à 8,8 GHz, $\nu_{23} = 4\nu_{34}$ à 9,3 GHz et $\nu_{23} = 5\nu_{34}$ à 9,62 GHz. Le minimum étudié pourrait être dû à $\nu_{12} = \nu_{34}$ d'une part et à $\nu_{23} = q \nu_{34}$ avec q entier d'autre part.

Les mesures sont alors refaites à 9,0 et 9,45 GHz, fréquences pour lesquelles il n'y a pas de coefficient de proportionnalité q entier entre ν_{23} et ν_{34} . Les courbes $T_{\text{lm}}(\chi)$ correspondantes, tracées pour le rubis irradié (figure III - 9), présentent encore à $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$ un minimum très marqué. Le minimum considéré n'est donc pas amplifié à 8,8, 9,3 et 9,62 GHz par $\nu_{23} = q \nu_{34}$. Les constantes de temps mesurées à 9,0 et 9,45 GHz sont plus longues que celles notées

à 9,3 GHz (figure III - 6) puisque les expériences ont été faites à plus de deux ans d'intervalle et que l'effet de l'irradiation s'atténue avec le temps.

- Conclusion

Le minimum étudié pourrait être dû à l'égalité $\nu_{12} = \nu_{34}$. Mais cette relation s'applique aussi quand $\chi = 54\ 3/4^\circ$ pour la transition 2 - 3 champ fort. Celle-ci ne présente pas d'anomalie évidente pour cette orientation quels que soient les échantillons utilisés.

Le minimum obtenu ici, à $\chi = 54\ 3/4^\circ$, pour la transition 2 - 3 champ faible semble être lié à l'irradiation du cristal ou à l'introduction d'impureté. Il peut être un effet de cross relaxation harmonique dû à la position particulière des niveaux d'énergie de Cr^{3+} pour l'angle "magique". Mais puisqu'il n'est pas observé dans les rubis purs, il semble qu'il soit nécessaire de trouver un autre mécanisme mettant en jeu une impureté (Cr^{2+} ou un autre centre) pour expliquer la présence ou l'amplification de ce minimum.

b - Minimum de T_{1m} : $\chi = 71^\circ$, transition 2 - 3 champ faible

La variation angulaire de T_{1m} , à 9,3 GHz, pour la transition 2 - 3 champ faible dans le rubis irradié présente un deuxième minimum très net pour $\chi \approx 71^\circ$ (figure III - 6). Il semble être dû à l'irradiation ou amplifié par celle-ci. Les rubis purs ne donnent que de très faibles extremums pour cette orientation (figure A III - 4).

Les expériences effectuées précédemment avec le rubis irradié à 8,8, 9,0, 9,3 et 9,45 GHz montrent que dans ce domaine le minimum ne se déplace pratiquement pas avec la fréquence (figures III - 6 et III - 9). Or pour $\chi = 71\ 1/2^\circ$ a lieu le processus de CRMS, $\nu_{12} = 2\ \nu_{34}$ (table III-4). Il se produit toujours à $\chi = 71\ 1/2^\circ$ aux fréquences choisies pour les mesures et coïncide, à un demi degré près, avec le minimum observé.

Bien que plus faible, ce minimum semble lié à celui trouvé pour $\chi = 54\ 3/4^\circ$. Il faut aussi chercher un autre mécanisme pour l'interpréter.

Transition 2_3 champ faible

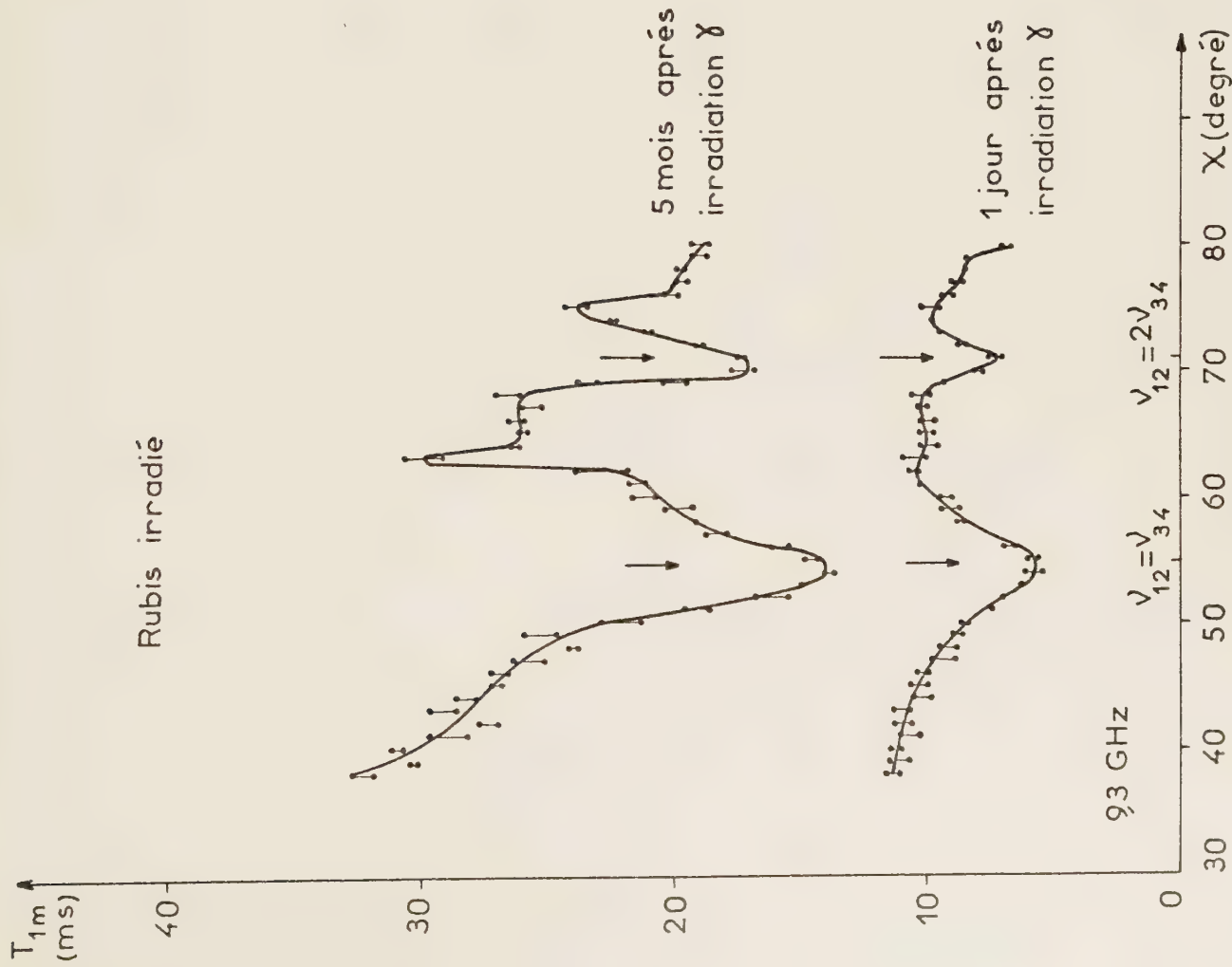


Figure III-6

Transition 2_3 champ faible

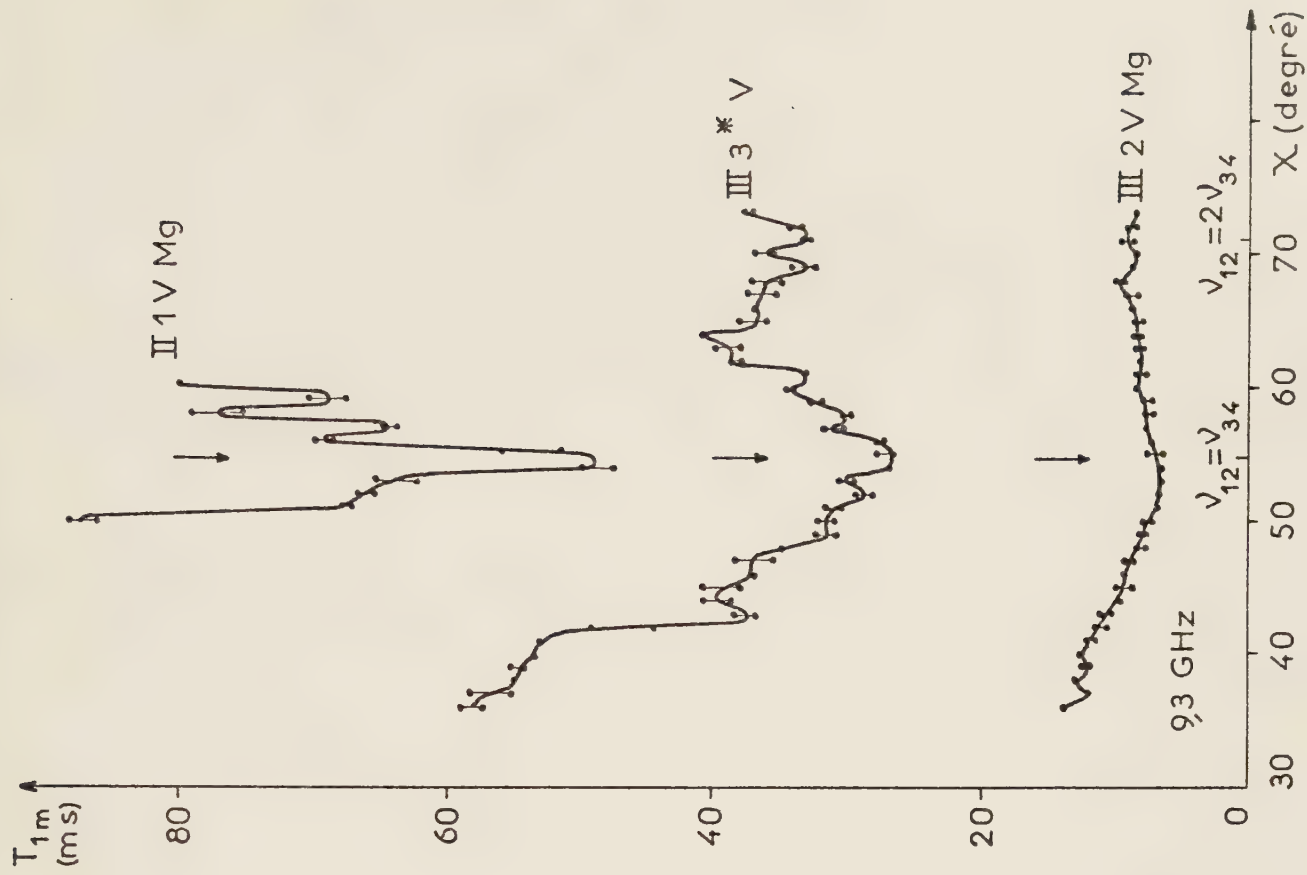


Figure III-7

Transition 2-3 champ faible

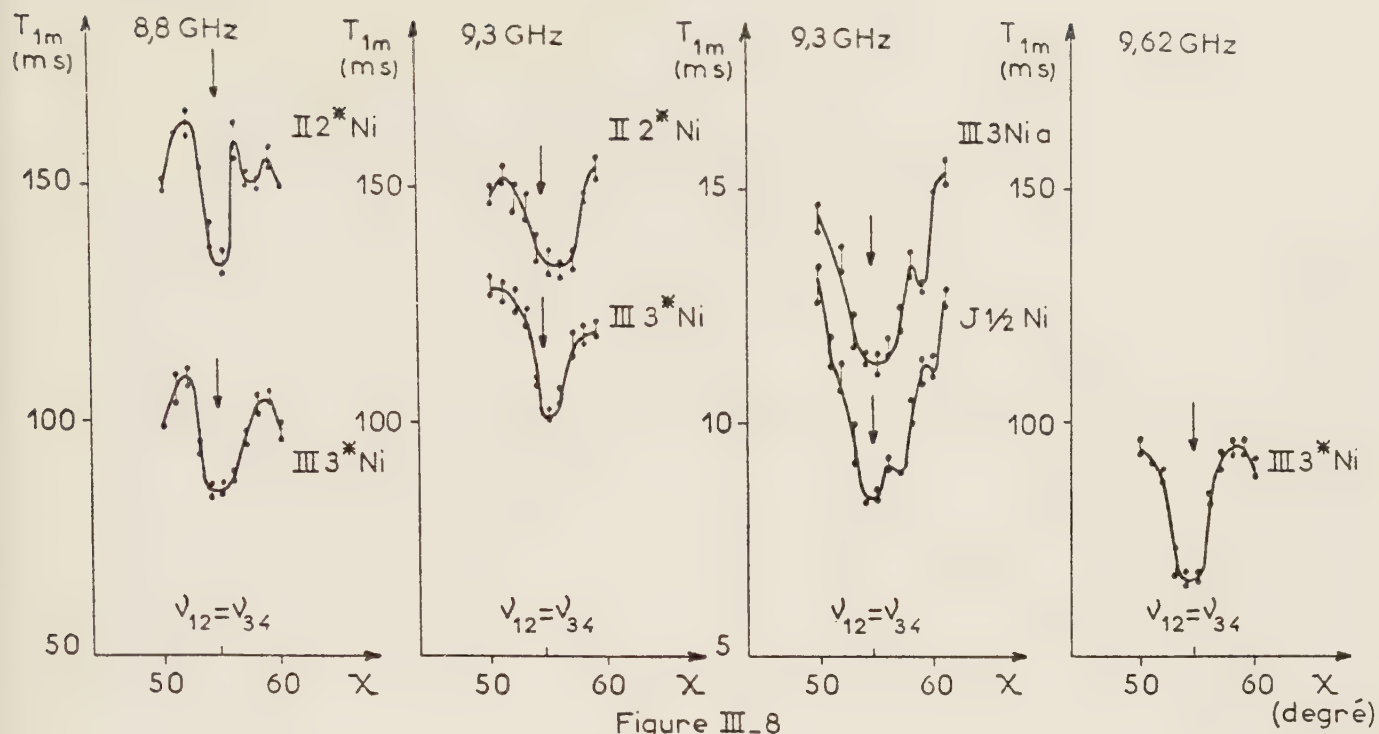


Figure III-8

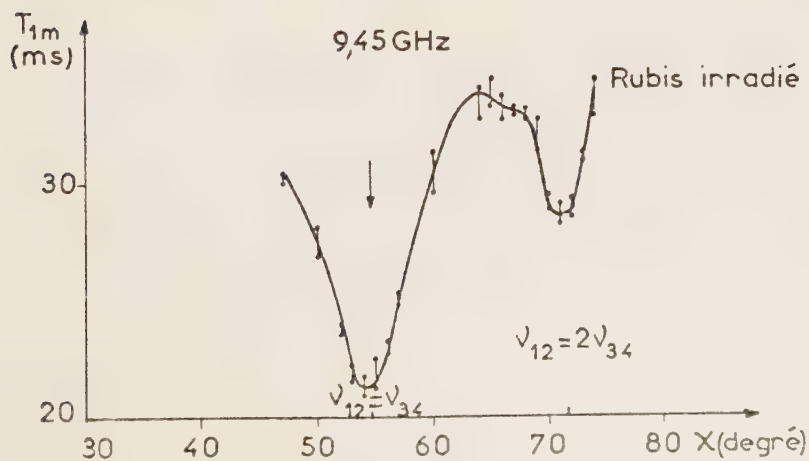
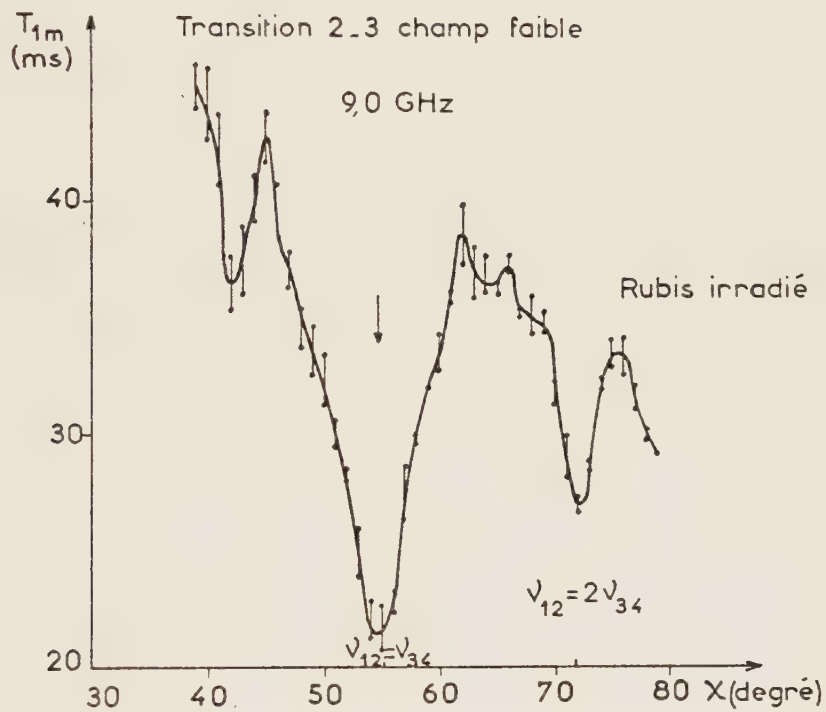


Figure III-9

CHAPITRE III - 2

CROSS RELAXATION RESONNANTE AVEC UNE FREQUENCE DIFFERENTE

DE CELLE DE LA TRANSITION ETUDIEE

L'examen des courbes $T_{1m}(\chi)$ tracées pour les transitions de Cr^{3+} dans les différents échantillons de rubis dopés au nickel a révélé l'existence de minimums de T_{1m} très importants, semblant être liés à la présence de Ni^{3+} ou de Ni^{2+} .

Dans le cas du rubis dopé au nickel et ayant subi un traitement par activation III 3 Ni a, contenant principalement des ions Ni^{3+} , ils apparaissent pour $\chi = 27^\circ$ sur la transition 1 - 3 champ faible et $\chi \approx 7^\circ$ sur la raie 2 - 3 champ fort (figure II - 47). De plus, dans ce même échantillon, sur la courbe de la transition 1 - 3 champ fort (figure II - 45) le minimum observé pour $\chi = 24 \frac{1}{2}^\circ$, correspondant à $2\nu_{13} = \nu_{24}$, est amplifié par rapport à celui dû à $2\nu_{13} = \nu_{34}$ pour $\chi = 17^\circ$.

Les rubis dopés seulement au nickel et n'ayant subi aucun traitement, II 2 * Ni et III 3 * Ni, présentent deux minimums très nets, l'un pour $\chi = 21^\circ$ sur la raie 1 - 3 champ faible, l'autre pour $\chi \approx 55^\circ$ sur la transition 2 - 3 champ fort (figure II - 39). Nous avons vu précédemment que des ions Ni^{2+} étaient présents dans ces deux échantillons.

Lors de l'étude des rubis dopés au fer ou au fer et au silicium, contenant des ions Fe^{2+} , un minimum très reproductible est observé pour $\chi = 91/2^\circ$ sur la transition 1 - 3 champ fort.

Or jusqu'ici, nous avons toujours considéré des cas de CRR où la fréquence de la transition de Cr^{3+} étudiée, ν_m , est égale à la fréquence de résonance de l'impureté, ν_{imp} . Mais il serait intéressant d'envisager la CRR de ν_{imp} avec une fréquence de Cr^{3+} différente de ν_m et de rechercher si elle peut expliquer les minimums cités précédemment.

Une étude détaillée est faite dans le cas où l'impureté est Ni^{3+} ou Ni^{2+} . Certains résultats sont donnés à 9,3 GHz pour Fe^{2+} , V^{3+} et V^{4+} . Les processus à trois spins sont aussi examinés. Nous n'avons pas envisagé le cas de l'ion Fe^{3+} étant donnée la complexité de son système de niveaux d'énergie, ni celui de la CRR avec des groupes comprenant des ions identiques ou un mélange d'ions.

I - CRR DE Ni^{3+} OU DE Ni^{2+} AVEC UNE FREQUENCE DE Cr^{3+} DIFFERENTE DE CELLE DE LA TRANSITION ETUDIEE. PROCESSUS A TROIS SPINS FAISANT INTERVENIR Cr^{3+} ET Ni^{3+} OU Ni^{2+}

A 9,3 GHz, la variation angulaire du temps de relaxation de Cr^{3+} , dans les rubis dopés au nickel, montre des minimums qui se présentent quand $\nu_{\text{Cr}^{3+}} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \neq \nu_m$ ou $\nu_{\text{Cr}^{3+}} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \neq \nu_m$. $\nu_{\text{Cr}^{3+}}$ est l'écartement d'une paire de niveaux de Cr^{3+} , $\nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ sont les fréquences de résonance de Ni^{3+} et de Ni^{2+} . De plus, de petits minimums sont aussi observés dans les conditions où des processus à trois spins faisant intervenir Cr^{3+} et Ni^{3+} ou Cr^{3+} et Ni^{2+} se produisent.

Tous les processus à deux et trois spins sont considérés. Pour chaque transition de Cr^{3+} étudiée à la fréquence de mesure $\nu_m = 9,3$ GHz, les valeurs de l'angle χ entre le champ magnétique et l'axe c du cristal

telles que : $\nu_{ij} = \nu_{imp} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{imp}$ et $2\nu_{ij} = \nu_{imp}$, avec $\nu_{imp} = \nu_{Ni^{3+}}$ ou $\nu_{Ni^{2+}}$ sont déterminées. Une comparaison est faite avec les résultats expérimentaux.

1 - Détermination des processus $\nu_{ij} = \nu_{imp} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{imp}$, $2\nu_{ij} = \nu_{imp}$
à 9,3 GHz

Les valeurs de χ aux intersections des courbes ν_{ij} (ou $2\nu_{ij}$) et $\nu_{Ni^{3+}}$ (ou $2\nu_{Ni^{3+}}$) ou $\nu_{Ni^{2+}}$ (ou $2\nu_{Ni^{2+}}$) en fonction de χ sont déterminées graphiquement. Ces courbes sont tracées pour les valeurs de H et de χ correspondant au diagramme isofréquence pour chaque transition de Cr^{3+} étudiée. Comme précédemment, ces valeurs de H et de χ sont obtenues à partir des courbes donnant ν_{kl} en fonction de H pour une orientation χ donnée en utilisant le calcul des niveaux d'énergie de Cr^{3+} fait par Chang et Siegman (9). Les grandeurs $\nu_{Ni^{3+}}$ et $\nu_{Ni^{2+}}$ sont déterminées à partir de :

$$\nu_{Ni^{3+}} = 2,981 H$$

$$\nu_{Ni^{2+}} = 6,147 H \cos \chi, \text{ pour } \chi \leq 65^\circ$$

où ν est exprimée en GHz et H en kGauss.

Pour χ supérieur à 65° , une correction est faite d'après les données de Marshall et al (94).

Les tables III - 11 et III - 12 indiquent tous les mécanismes de CRR à deux et trois spins faisant intervenir $\nu_{Ni^{3+}}$ et $\nu_{Ni^{2+}}$. Pour les processus à deux spins, ceux tels que $\nu_{ij} = \nu_{imp} \neq \nu_m$ sont seulement considérés. Les effets dus aux autres, $\nu_{ij} = \nu_m$ avec $\nu_{imp} = \nu_{Ni^{3+}}$ ou $\nu_{Ni^{2+}}$, ont déjà été mis en évidence lors de l'étude de la CRR de Cr^{3+} avec Ni^{3+} et Ni^{2+} (chapitre II - 5).

Les variations angulaires de T_{lm} sont tracées pour la transition

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{Ni^{3+}}$ $\neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{Ni^{3+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{Ni^{3+}}$
1 - 3 champ faible	13 27 1/4**	ν_{12} ν_{23}	20*	ν_{23}		
1 - 3 champ fort	24**	ν_{12}	29	ν_{13}	11 1/4 12	$2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$
1 - 2	58 66 3/4*	ν_{23} ν_{34}	46 1/2	ν_{13}	17 34 39 79	$2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$ $2\nu_{23}$ $2\nu_{34}$
2 - 3 champ faible	7 68 1/4*	ν_{12} ν_{34}	43*	ν_{34}		
2 - 3 champ fort	6 1/2** 42 1/2 63 1/2	ν_{13} ν_{12} ν_{34}	53 1/2 55 85 3/4	ν_{24} ν_{13} ν_{23}	19 80	$2\nu_{12}$ $2\nu_{34}$
3 - 4	43 73*	ν_{23} ν_{23}	42 3/4 61 1/2	ν_{34} ν_{24}		

Table III - 11

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{Ni^{2+}}$ $\neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{Ni^{2+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{Ni^{2+}}$
1 - 3 champ faible	20 1/2**	ν_{23}	26 *	ν_{24}	13 27 1/2	$2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$
1 - 3 champ fort			26 1/2*	ν_{14}	9 3/4 23	$2\nu_{13}$ $2\nu_{12}$
1 - 2	32 38 59 3/4*	ν_{34} ν_{13} ν_{23}	35 1/2 55 1/4 55 3/4 67 1/2* 71 *	ν_{14} ν_{13} ν_{24} ν_{12} ν_{23}	32 47	$2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$
2 - 3 champ faible	45*	ν_{12}	64 1/2*	ν_{12}		
2 - 3 champ fort	38* 54 3/4* 54 3/4*	ν_{13} ν_{12} ν_{34}	41 1/2 59 1/2 62 1/2 70 74 1/4	ν_{14} ν_{13} ν_{24} ν_{12} ν_{23}	7 1/2 34 1/2 45 1/2*	$2\nu_{13}$ $2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$
3 - 4	45 1/2* 64	ν_{12} ν_{23}	38 55 1/4 59 72* 79	ν_{24} ν_{13} ν_{24} ν_{12} ν_{23}		

Table III - 12

1 - 3 champ faible sur la figure III - 10 pour les échantillons de rubis dopés au nickel déjà étudiés au chapitre II - 5 (II 2 * Ni, III 3 * Ni et III 3 Ni a). Tous les processus à deux et trois spins considérés dans les tables III - 11 et III - 12 pour cette transition sont indiqués par des flèches au-dessus des courbes expérimentales. Quelques mécanismes de CRMS à l'intérieur de Cr^{3+} , pouvant entraîner des minimums de T_{1m} , sont également signalés par des flèches au-dessous de ces mêmes courbes.

Pour les cinq autres transitions, 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ faible, 2 - 3 champ fort et 3 - 4, des figures similaires sont données dans l'annexe A III - 2 (figures A III - 6 à A III - 10) pour les trois rubis précédents et un quatrième rubis, non encore étudié, dopé à la fois au nickel et au magnésium, noté III Ni Mg. Cet échantillon contient 164×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} et la poudre utilisée pour sa fabrication renfermait une quantité de nickel égale à la moitié de celle employée pour faire les rubis II 2 * Ni et III 3 * Ni. Dans ce dernier cristal, la présence des ions Mg^{2+} semble diminuer la teneur en ions Ni^{2+} : les minimums dus à la CRR de Cr^{3+} avec Ni^{2+} sont peu prononcés. Une remarque analogue a été faite pour le rubis III 3 Ni a qui a subi un traitement par activation.

2 - Observation de l'effet dû à chaque processus, à 9,3 GHz, et déplacement des minimums lorsque la fréquence d'étude varie

Afin de vérifier si certains minimums correspondant aux processus envisagés sont réellement attribuables à ces derniers, des études sont effectuées à différentes fréquences.

Il est quelquefois difficile de séparer les effets dus à Ni^{3+} et à Ni^{2+} , aussi nous les examinerons ensemble.

Nous étudions dans ce chapitre tous les processus relatifs à la transition 1 - 3 champ faible et seulement ceux correspondant à trois minimums marqués pour les transitions 1 - 3 champ fort et 2 - 3 champ fort. Tous les autres mécanismes des tables III - 11 et III - 12 sont examinés dans l'annexe A III - 2.

Transition 1_3 champ faible

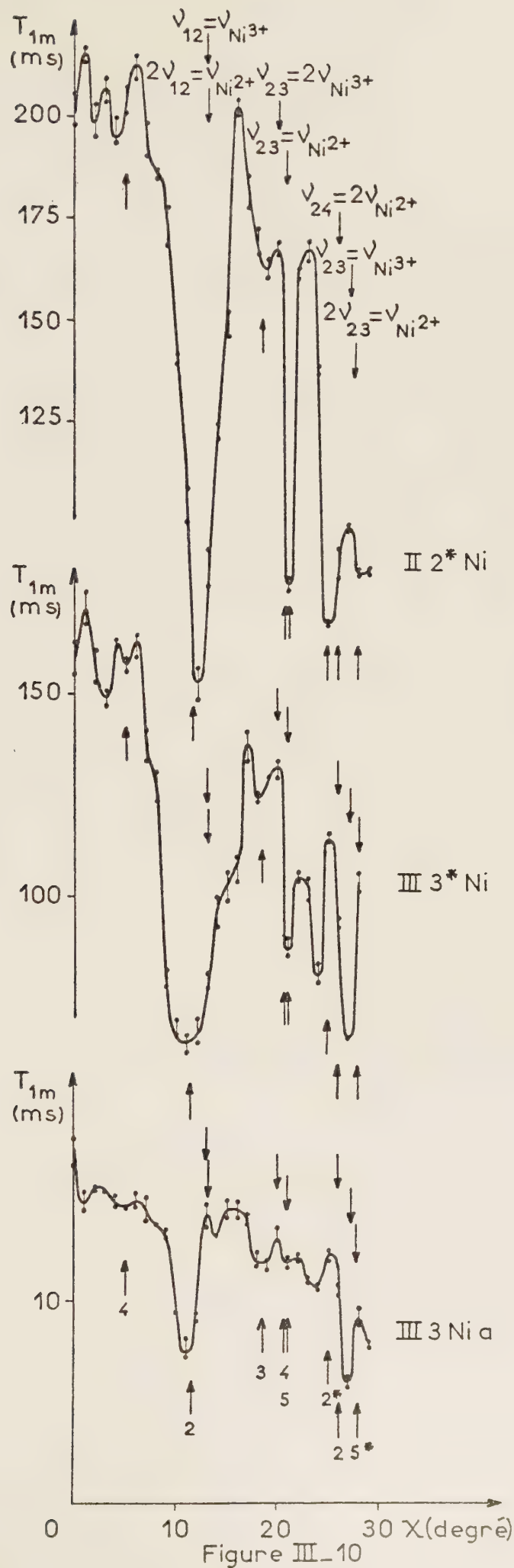


Figure III_10

a - Transition 1 - 3 champ faible

$$- \nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 20^\circ) \text{ et } \nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 20 \ 1/2^\circ)$$

Si nous éliminons le minimum non encore expliqué de façon certaine aux environs de $\chi = 11 \ 1/2^\circ$ et celui correspondant à la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} à $\chi = 25^\circ$, le minimum le plus évident pour l'échantillon II 2 * Ni se produit quand $\chi = 21^\circ$. Il est observé dans tous les cristaux, mais il est plus marqué dans les rubis II 2 * Ni et III 3 * Ni qui sont supposés contenir plus d'ions Ni^{2+} . Il peut être dû à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ ou à $\nu_{23} = 2 \nu_{\text{Ni}^{3+}}$. Les rubis purs ne présentent pas un tel minimum, au voisinage de $\chi = 21^\circ$, à 9,3 GHz. Cependant, deux processus de CRMS peuvent agir : $3\nu_{23} = \nu_{14}$ à $\chi = 20 \ 3/4^\circ$ et $4\nu_{12} = \nu_{24}$ à $\chi = 21^\circ$ (table III - 1).

Une étude de la position de chacun de ces processus lorsque la fréquence varie est faite afin de connaître le mécanisme responsable du minimum. La figure III - 11 montre T_{lm} en fonction de χ au voisinage du minimum pour cinq valeurs de la fréquence (8,8 , 9,1 ; 9,3 , 9,4 , 9,62 GHz), pour le cristal II 2 * Ni. La table III - 13 indique pour chaque fréquence les valeurs de χ obtenues expérimentalement et celles déterminées pour les quatre processus envisagés.

$\nu_m = \nu_{13}$ (GHz)	χ (degré) expérimental	χ (degré) $\nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $3\nu_{23} = \nu_{14}$	χ (degré) $4\nu_{12} = \nu_{24}$
8,8	7	9	7	13	17
9,1	17	17 1/2	17	18	19 3/4
9,3	21	20	20 1/2	20 3/4	21
9,4	22 1/2	21	22	22 1/4	22 3/4
9,62	26	24 3/4	26	26	25

Table III - 13

La figure III - 12 représente χ en fonction de $\nu_m = \nu_{13}$ pour chacun des cas. Le meilleur accord est obtenu pour $\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$.

Le minimum s'élargit à 8,8 GHz et se divise en deux à 9,62 GHz pour l'échantillon II 2 * Ni (figure III - 11). Le minimum le plus marqué est celui étudié dans la table III - 13 et la figure III - 11 ($\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$). Les deux processus $\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$ et $\nu_{23} = 2\nu_{Ni^{3+}}$ semblent agir. A 9,1, 9,3 et 9,4 GHz ils contribuent au même minimum qui est assez fin. A 8,8 GHz, ils sont à plus d'un degré d'écart, aussi le minimum observé devient-il plus large (le point le plus bas correspond à $\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$). A 9,62 GHz, le minimum le plus évident semble être dû aussi à $\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$, et $\nu_{23} = 2\nu_{Ni^{3+}}$ peut être responsable du plus petit minimum obtenu à $\chi = 24^\circ$ pour l'échantillon II 2 * Ni.

Ainsi dans le domaine d'erreur de χ , il est possible de conclure que $\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$ et $\nu_{23} = 2\nu_{Ni^{3+}}$ entraînent un effet sur le temps de relaxation de la transition 1 - 3 champ faible de Cr^{3+} .

$$\begin{array}{l} - \nu_{24} = 2\nu_{Ni^{2+}} (\chi = 26^\circ), \nu_{23} = \nu_{Ni^{3+}} (\chi = 27 \ 1/4^\circ) \text{ et} \\ \hline 2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}} (\chi = 27 \ 1/2^\circ) \\ \hline \end{array}$$

Un résultat similaire est obtenu pour $\nu_{23} = \nu_{Ni^{3+}}$ et $\nu_{24} = 2\nu_{Ni^{2+}}$.

La figure III - 10 montre un minimum évident, pour $\chi = 27^\circ$, pour les échantillons III 3 * Ni et III 3 Ni a. Pour le rubis II 2 * Ni, ce minimum peut être à $\chi = 28^\circ$. Il est aussi très prononcé dans un autre cristal III 4 Ni a (figure III - 13). Cet échantillon est plus concentré en nickel que les quatre rubis étudiés sur les figures III - 10 et A III - 6 à A III - 10. Ses concentrations sont 240×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} et 110×10^{-6} ion nickel/ion Al^{3+} . Il a été activé il y a quelques années, mais il semble donner des temps de relaxation voisins de ceux mesurés avant activation (il n'en est pas de même pour le cristal III 3 Ni a).

Dans III 4 Ni a, comme dans III 3 Ni a, les effets de quelques processus, en particulier $\nu_{ij} = \nu_{Ni^{3+}} \neq \nu_m$, semblent très importants et les

Transition 1_3 champ faible

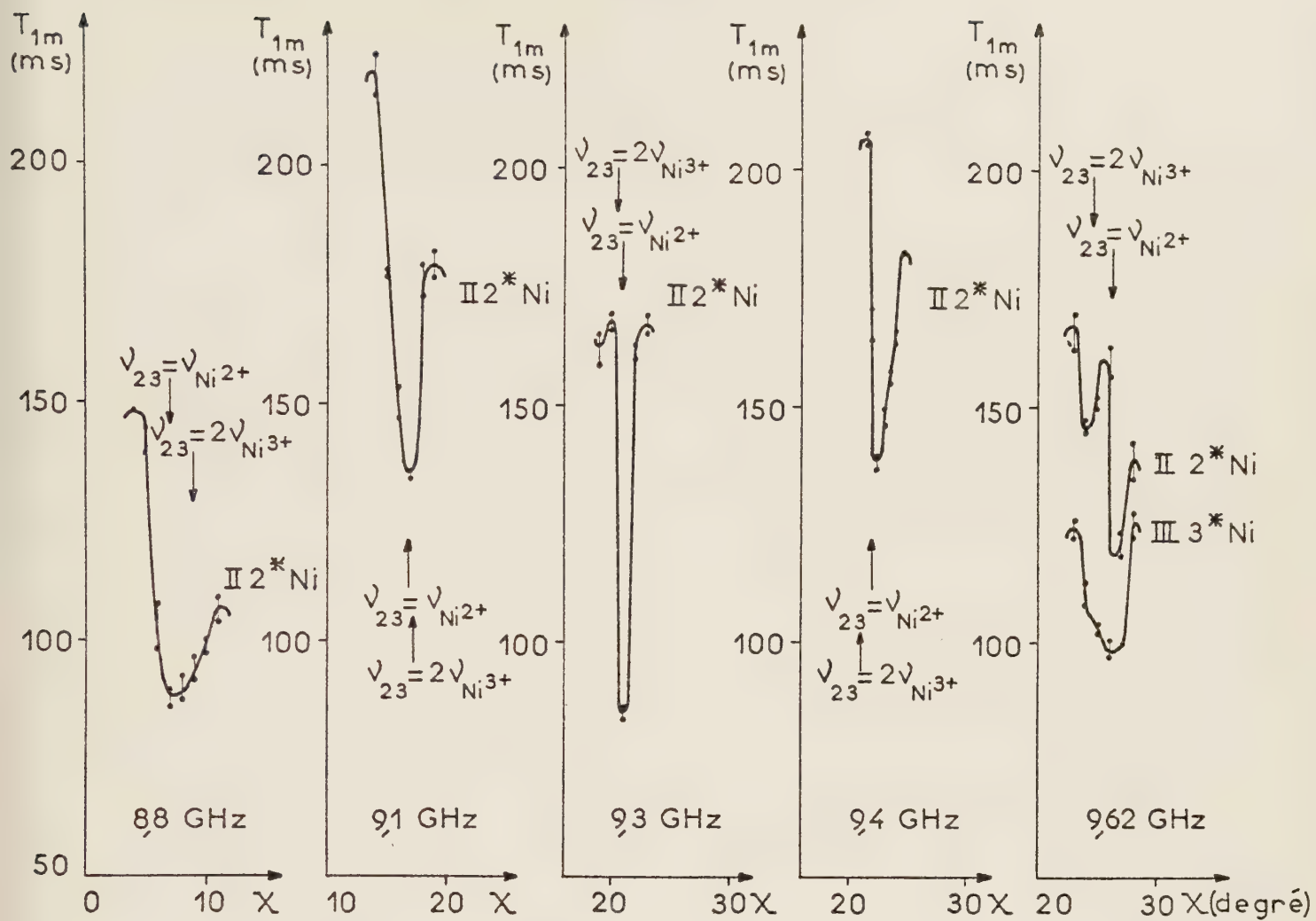


Figure III - 11

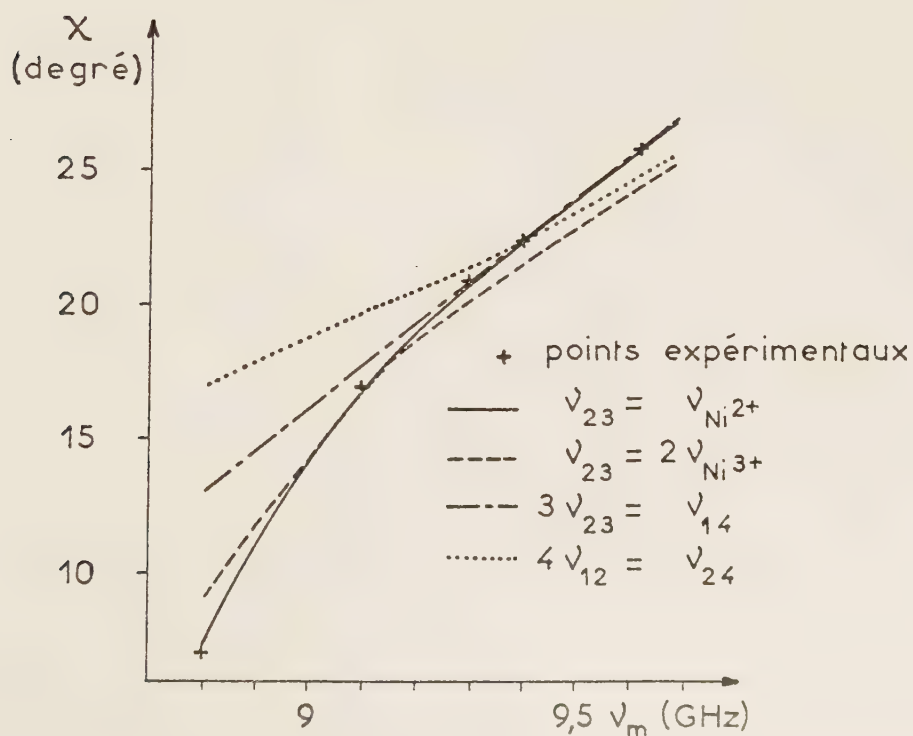


Figure III - 12

mécanismes de CRMS n'entraînent généralement pas d'extremums très prononcés (à l'exception du minimum observé à $\chi = 11\ 1/2^\circ$, à 9,3 GHz, si nous supposons que la CRMS en est la cause).

Le minimum à $\chi = 27^\circ$ s'accroît lorsque la concentration en ions Ni^{3+} augmente. Ainsi, $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ peut être responsable de ce minimum. Cependant, les processus faisant intervenir Ni^{2+} peuvent contribuer aux minimums observés dans les échantillons II 2 $^*\text{Ni}$ et III 3 $^*\text{Ni}$. De plus, deux processus à deux spins de Cr^{3+} , donnant généralement un effet marqué dans les rubis purs, se produisent près de l'orientation considérée. Ils sont : $\nu_{13} = \nu_{34}$ et $\nu_{12} = \nu_{23}$ (qui est équivalent à $\nu_{13} = 2\nu_{23}$ où la fréquence de la transition étudiée intervient dans le mécanisme).

Les temps de relaxation T_{lm} en fonction de χ sont mesurés à différentes fréquences pour l'échantillon II 2 $^*\text{Ni}$ dans la région où tous ces processus peuvent intervenir (figure III - 14). La table III - 14 indique les valeurs de χ déduites de l'expérience et celles relatives aux différents mécanismes envisagés pour chacune des fréquences considérées.

$\nu_m = \nu_{13}$ (GHz)	χ (degré) exp.	χ (degré) $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{13} = \nu_{34}$	χ (degré) $\nu_{12} = \nu_{23}$
8,8	22	19 1/4	22 1/2	22 1/2	16	21 1/2
9,1	25	23	24 1/2	24 3/4	22 1/4	23
9,3	27(ou 28)	26	27 1/4	27 1/2	25	26
9,4	28	27 3/4	28 1/2	29	25 3/4	26 3/4
9,62	30	29	29 1/2	31 1/4	30 1/4	29 1/2

Table III - 14

A 9,3 GHz, l'intervalle entre les deux processus de CRMS est environ d'un degré, de sorte qu'il est difficile de savoir s'ils contribuent tous les deux au minimum obtenu pour le cristal II 2 $^*\text{Ni}$ et au maximum présenté par le rubis III 3 $^*\text{Ni}$ sur la figure III - 10, ou si l'effet d'un seul mécanisme est

prédominant, ($\nu_{13} = \nu_{34}$ semblerait responsable de l'effet marqué plutôt que $\nu_{12} = \nu_{23}$). A cette fréquence, les processus dus à Ni^{3+} et à Ni^{2+} peuvent donner le petit minimum observé près du minimum plus important de CRMS pour le cristal II 2 $^*\text{Ni}$ et amplifier celui qui apparaît à droite du maximum de CRMS pour l'échantillon III 3 $^*\text{Ni}$.

A 8,8 GHz, les orientations pour lesquelles les égalités $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ ont lieu sont bien séparées. Deux minimums se produisent (figure III - 14), l'un à $\chi = 19^\circ$ qui peut être dû à $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ ($\chi = 19\ 1/4^\circ$ dans la table III - 14) et l'autre à $\chi = 22^\circ$ qui correspond à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ ($\chi = 22\ 1/2^\circ$ dans la table III - 14). A cette fréquence, $\nu_{13} = \nu_{34}$ donne lieu à un minimum très marqué à $\chi = 16^\circ$ (figures III - 14, III - 16, III - 17) et $\nu_{12} = \nu_{23}$ est à $\chi = 21\ 1/2^\circ$. A 9,1 GHz (figure III - 14), $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ peut être la cause de l'effet obtenu pour $\chi = 25^\circ$ et le minimum se produisant à $\chi = 23^\circ$ peut être dû aux trois autres processus. A 9,4 GHz, deux effets sont aussi observés, le plus évident correspond toujours à $\nu_{13} = \nu_{34}$ et le second à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et à $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$. A 9,62 GHz, tous les processus donnent lieu à un minimum large.

Un autre mécanisme, $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$, n'a pas encore été considéré. Il se produit à un demi degré de $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$. Les flèches correspondantes sur la figure III - 14 se trouvent généralement en face du minimum attribué à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$. Aussi est-il difficile de savoir s'il a un effet sur T_{1m} . A 9,62 GHz, il est peut-être la cause de l'élargissement du minimum observé.

$$\begin{array}{c} - \nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \text{ et } 2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 13^\circ) \\ \hline \end{array}$$

Ces deux processus se produisent à $\chi = 13^\circ$ pour toutes les fréquences dans le domaine 8,8 - 9,62 GHz.

A 9,3 GHz il n'est pas possible de conclure parce que pour les échantillons II 2 $^*\text{Ni}$ et III 3 $^*\text{Ni}$ ces mécanismes correspondent à la diminution de T_{1m} due au minimum non encore identifié, étudié dans le chapitre précédent, qui se produit généralement à $\chi = 11\ 1/2^\circ$. Pour le rubis III 3 Ni a, un

Transition 1-3 champ faible

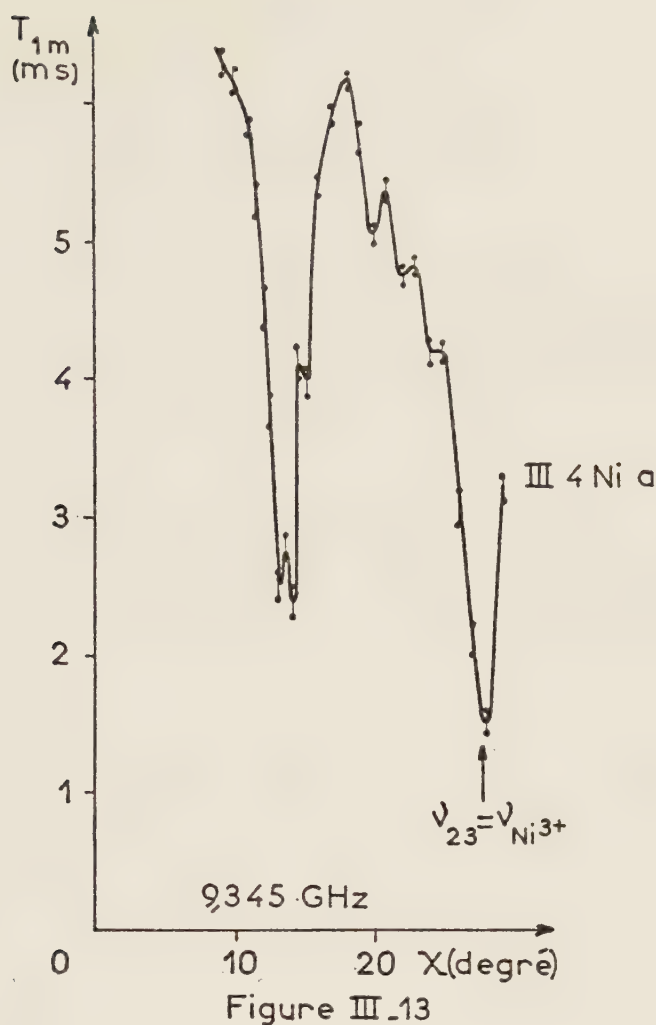


Figure III.13

Transition 1-3 champ faible

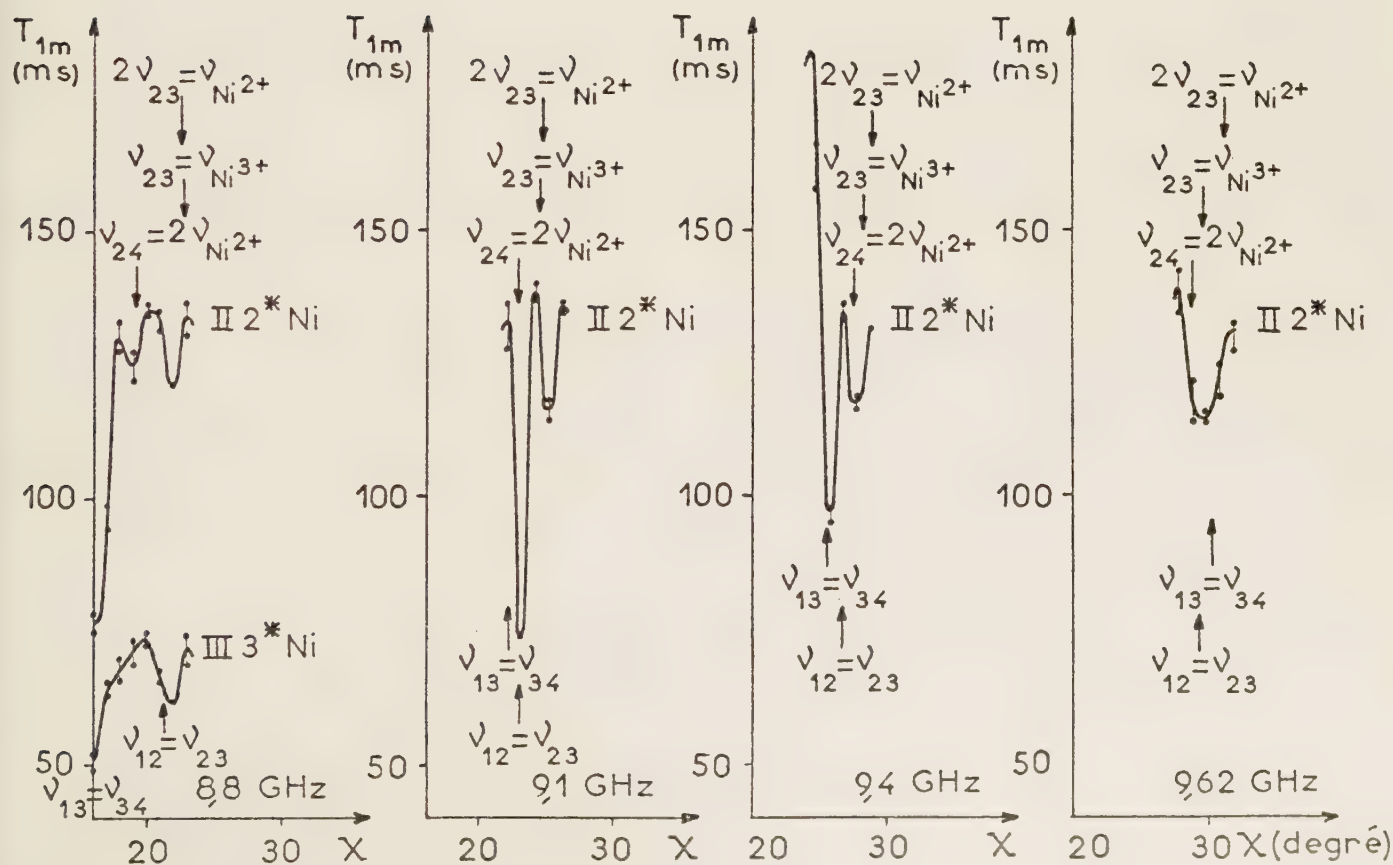


Figure III.14

minimum de faible amplitude est observé à environ $13\frac{1}{4}^\circ$ ou 14° (figure III - 10).

Une étude est faite à 9,1, 9,4 et 9,62 GHz avec le cristal II 2 $^{*}\text{Ni}$. A 9,4 GHz, le minimum non identifié se trouve au voisinage de $\chi = 13^\circ$, aussi nous ne pouvons conclure. Mais à 9,1 et 9,62 GHz, nous n'observons pas de minimum marqué pour $\chi = 13^\circ$.

La figure III - 15 montre T_{lm} en fonction de χ pour l'échantillon III 4 Ni a à 9,245 GHz. Elle présente le minimum non identifié à $\chi = 9^\circ$ et une déformation de la courbe près de $\chi = 14^\circ$ qui peut être due à $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$, à un degré près.

A 8,8 GHz, un minimum net est obtenu au voisinage de $\chi = 13^\circ$ pour les rubis II 2 $^{*}\text{Ni}$ et III 3 Ni a (figure III - 16 et III - 17). A cette fréquence la table III-13 indique, pour $\chi = 13^\circ$, $3\nu_{23} = \nu_{14}$. Mais nous n'observons en général aucun effet dû à cette CRMS.

- Conclusion

Nous avons vu que les échantillons les plus concentrés en ions Ni^{2+} (II 2 $^{*}\text{Ni}$ et III 3 $^{*}\text{Ni}$) donnent un minimum très évident correspondant à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et que le déplacement de ce minimum avec la fréquence est en bon accord avec cette hypothèse. Dans les échantillons ayant une forte teneur en ions Ni^{3+} , un minimum important est dû à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$.

Comparons maintenant les figures III - 16 et III - 17. Elles représentent T_{lm} en fonction de χ pour la transition 1 - 3 champ faible, à 8,8 GHz, dans deux cristaux : l'un faiblement concentré en nickel mais contenant des ions Ni^{2+} (II 2 $^{*}\text{Ni}$) et l'autre plus fortement concentré en nickel, mais dans lequel celui-ci semble être stabilisé presque entièrement à l'état d'ions Ni^{3+} (III 3 Ni a).

L'échantillon II 2 $^{*}\text{Ni}$ possède tous les minimums qui peuvent être attribués à Ni^{2+} et à Ni^{3+} : un minimum net à $\chi = 7^\circ$ ($\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$) qui

s'élargit à $\chi = 9^\circ$ ($\nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$), un autre près de $\chi = 13^\circ$ ($\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$) et deux petits minimums à $\chi = 19^\circ$ ($\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$) et à $\chi = 23^\circ$ ($\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et peut-être $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$). Le minimum très important observé à $\chi = 24^\circ$ a déjà été étudié lors de la CRR de Ni^{2+} avec la fréquence de la transition étudiée ($\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$). Un autre processus peut amplifier ce minimum : $\nu_{13} + \nu_{23} = \nu_{34}$ se produit aussi à $\chi = 24 \frac{1}{2}^\circ$.

Dans le rubis III 3 Ni a, où la concentration en ions Ni^{3+} est plus grande, le minimum à $\chi = 9^\circ$ dû à $\nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$ apparaît très clairement et celui correspondant à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ pour $\chi = 22 \frac{1}{2}^\circ$ est très marqué. Nous ne relevons pas de minimum évident attribuable à Ni^{2+} , en particulier à $\chi = 7^\circ$ ou à $\chi = 24^\circ$.

b - Transition 1 - 3 champ fort

$$- \nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 24^\circ)$$

A 9,3 GHz, les échantillons II 2* Ni et III 3* Ni présentent deux minimums de T_{1m} équivalents pour les deux processus de cross relaxation harmonique à trois spins à l'intérieur de Cr^{3+} : $2\nu_{13} = \nu_{34}$ à $\chi = 17^\circ$ et $2\nu_{13} = \nu_{24}$ à $\chi = 24 \frac{1}{2}^\circ$ (figure A III - 6). Mais les rubis les plus concentrés en ions Ni^{3+} , III 4 Ni a (figure III - 18), III 3 Ni a et III Ni Mg (figure A III - 6) montrent un minimum important pour $\chi = 24^\circ$ qui semble être amplifié et ne donnent pas de minimum net pour $\chi = 17^\circ$.

Les constantes de temps T_{1m} sont mesurées en fonction de χ à 8,64, 9,3 et 9,6 GHz pour la transition 1 - 3 champ fort dans un rubis dopé au nickel et au magnésium, III* Ni Mg, fabriqué à partir de la même poudre que celle utilisée pour faire le cristal III Ni Mg. Les courbes obtenues sont données sur la figure III - 19. Les valeurs de χ relevées au point le plus bas du minimum sont reportées dans la table III - 15 pour chacune des fréquences. Celles correspondant aux deux processus de CRMS considérés et à $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ sont aussi indiquées.

Transition 1-3 champ faible

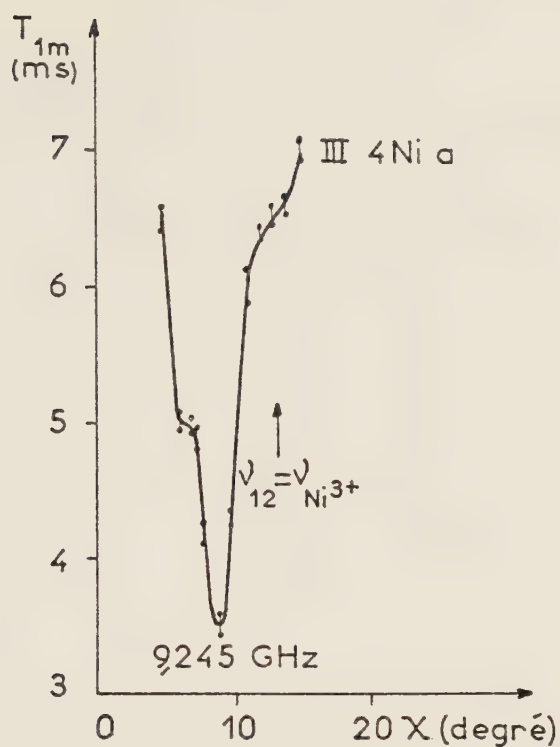


Figure III-15

Transition 1-3 champ faible

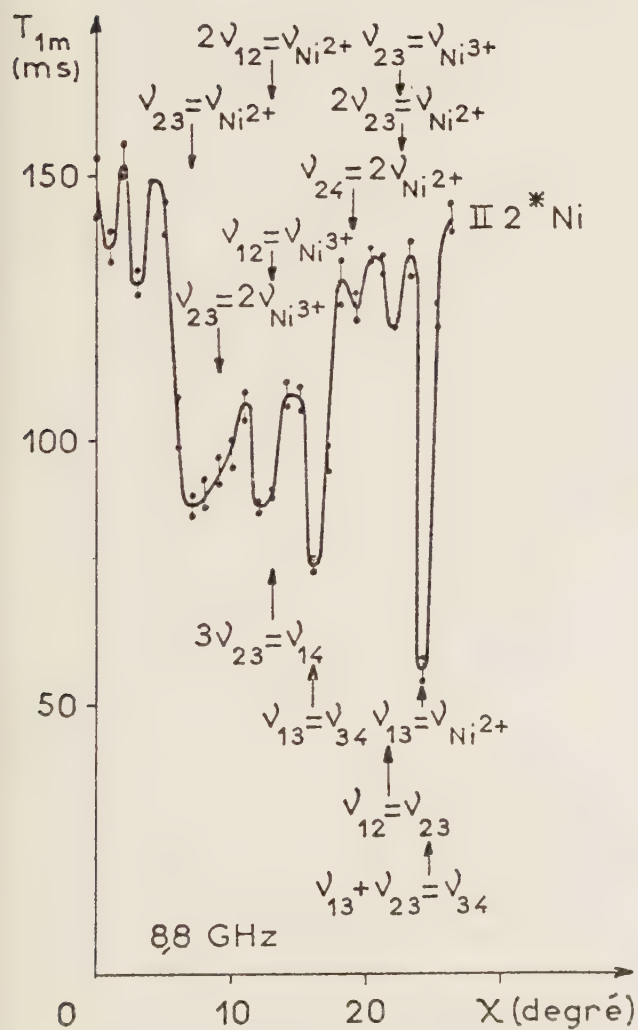


Figure III-16

Transition 1-3 champ faible

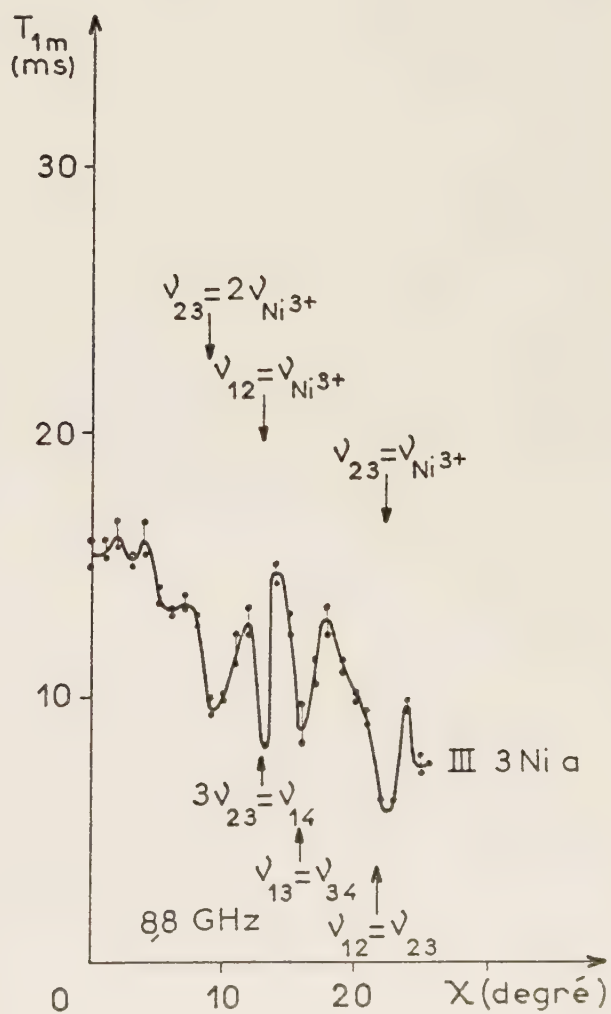


Figure III-17

$\nu_m = \nu_{13}$ (GHz)	χ (degré) expérimental	χ (degré) $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $2\nu_{13} = \nu_{34}$	χ (degré) $2\nu_{13} = \nu_{24}$
8,64	23	22	20 1/2	24
9,3	24 3/4	24	17	24 1/2
9,6	25 1/2	25	15	24 1/2

Table III - 15

La cross relaxation harmonique, $2\nu_{13} = \nu_{34}$, se traduit par un petit minimum ou une déformation sur les courbes de la figure III - 19. Le minimum marqué peut être interprété par l'ensemble des deux processus $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $2\nu_{13} = \nu_{24}$ pour les trois fréquences. Mais l'effet de $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ est certainement très important puisque le minimum est amplifié lorsque la concentration en ions Ni^{3+} est grande.

De plus, une autre expérience est effectuée à 11,47 GHz avec le rubis III 4 Ni a. A cette fréquence, $2\nu_{13} = \nu_{24}$ se produit à $\chi = 23^\circ$ pour la transition 1 - 3 et $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ se trouve à $\chi = 29^\circ$. Ce dernier mécanisme peut être la cause du minimum observé au voisinage de $\chi = 30^\circ$ sur la figure III - 20. L'effet du processus $2\nu_{13} = \nu_{24}$ est seulement une petite déformation sur la courbe T_{lm} en fonction de χ . Pour $\chi = 35^\circ$, un minimum est observé près de l'intersection de la raie 1 - 3 de Cr^{3+} avec la raie de Ni^{2+} ($\chi = 35\ 3/4^\circ$).

c - Transition 2 - 3 champ fort

$$-\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 6\ 1/2^\circ) \text{ et } 2\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 7\ 1/2^\circ)$$

A 9,3 GHz, les courbes représentant T_{lm} en fonction de χ possèdent un minimum près de $\chi = 7^\circ$, pour tous les échantillons de la figure A III - 9.

Mais ce minimum est plus accentué dans les cristaux plus concentrés en ions Ni^{3+} . La figure III - 21 montre ce minimum pour le rubis III 4 Ni a, à 9,345 GHz. Il semble être dû à $\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$.

Or pour $\chi = 6\ 3/4^\circ$ à 9,3 GHz il y a un processus de CRMS :

$$\nu_{23} = 4\nu_{12}.$$

La dépendance angulaire de T_{1m} est mesurée dans la région où tous les processus envisagés peuvent se produire, aux fréquences de 8,64, 9,3 et 9,6 GHz dans le rubis III * Ni Mg (figure III - 22). Les valeurs expérimentales de χ notées au minimum étudié et celles correspondant aux trois mécanismes considérés sont indiquées dans la table III - 16.

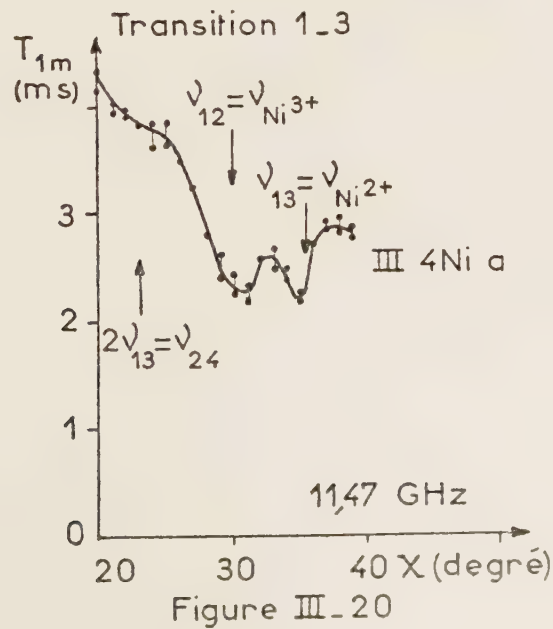
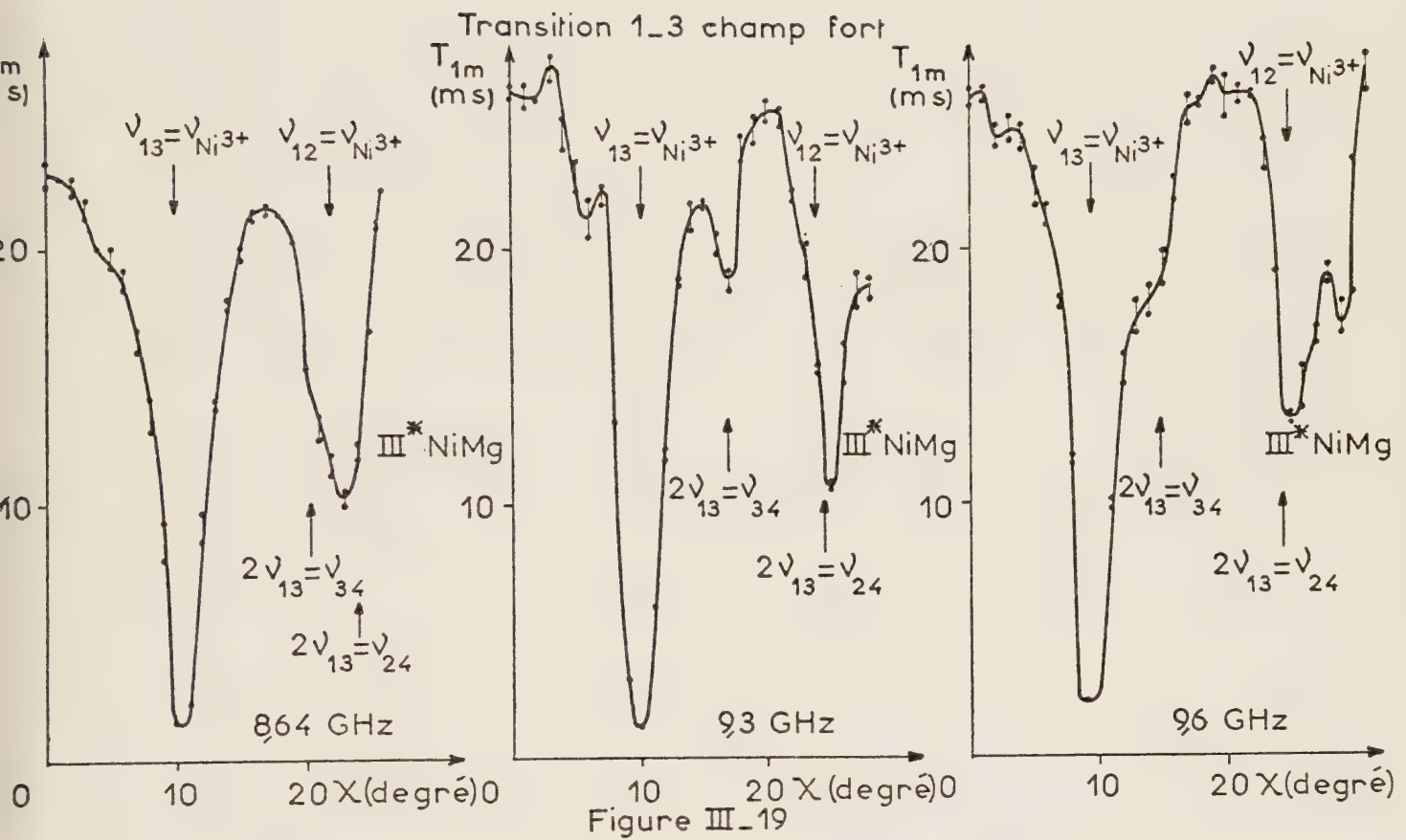
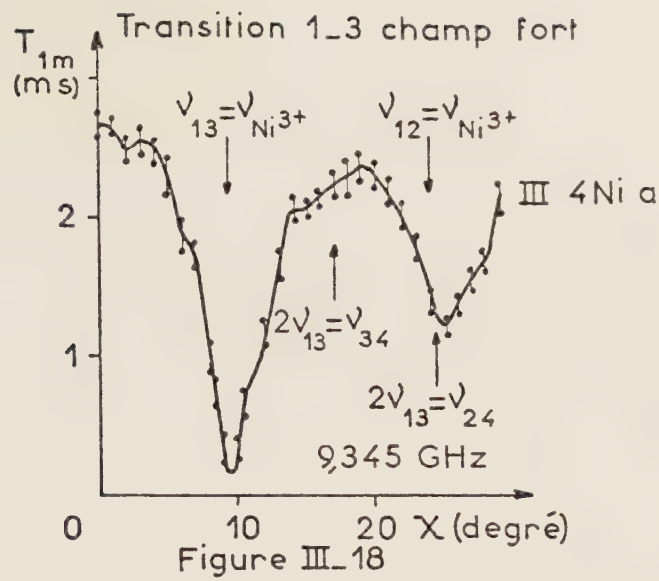
$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) expérimental	χ (degré) $\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $2\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{23} = 4\nu_{12}$
8,64	8	7	8	5 1/2
9,3	7	6 1/2	7 1/2	6 3/4
9,6	6 1/2	6 1/4	7	7

Table III - 16

Lorsque la fréquence augmente, l'angle χ relatif au processus de CRMS croît tandis que χ déterminé expérimentalement décroît. Les deux processus faisant intervenir Ni^{3+} et Ni^{2+} peuvent être en accord avec les résultats obtenus dans le domaine des erreurs. Cependant, $\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ semble donner un effet plus important.

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} \ (\chi = 53\ 1/2^\circ), \ \nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \text{ et } \nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \\
 \hline
 (\chi = 54\ 3/4^\circ) \text{ et } \nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} \ (\chi = 55^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

Tous ces processus apparaissent entre $\chi = 53\ 1/2^\circ$ et $\chi = 55^\circ$,



à 9,3 GHz, avec en plus $\nu_{12} = \nu_{34}$ pour $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$. Mais pour cet angle, les rubis purs Ve 110 et Ve 250 ne présentent pas de minimum évident. La figure A III - 9 montre un minimum marqué pour $\chi = 54 \frac{1}{2}^\circ$ dans les deux rubis où la concentration en ions Ni^{2+} est supposée être la plus importante (II 2* Ni, et III 3* Ni). Ainsi, ce minimum est plus vraisemblablement dû aux mécanismes faisant intervenir Ni^{2+} .

Les constantes de temps sont mesurées à 8,8 et 9,62 GHz dans les cristaux II 2* Ni et III 3* Ni. Les résultats expérimentaux sont tracés sur la figure III - 23. La table III - 17 donne les valeurs de χ pour tous les processus envisagés aux différentes fréquences.

$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $\nu_{12} = \nu_{34}$
8,8	53 $\frac{1}{2}$	54 $\frac{1}{2}$	53	55	54 $\frac{3}{4}$
9,3	53 $\frac{1}{2}$	54 $\frac{3}{4}$	54 $\frac{3}{4}$	55	54 $\frac{3}{4}$
9,62	52	55	57	56 $\frac{1}{2}$	54 $\frac{3}{4}$

Table III - 17

La figure III - 23 semble confirmer l'hypothèse faite précédemment : le minimum observé à 9,3 GHz aux environs de $\chi = 54 \frac{3}{4}^\circ$ est dû à l'ensemble des deux processus : $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$. A cette fréquence le minimum est assez étroit. A 8,8 GHz, $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ ne se produisent pas pour le même angle, aussi le minimum est-il plus large. A 9,62 GHz, il apparaît deux minimums qui peuvent correspondre aux deux processus faisant intervenir Ni^{2+} .

Conclusion

Cette étude est complétée par celle de tous les autres processus indiqués dans les tables III- 11 et III - 12 donnée dans l'annexe A III - 2.

L'ensemble de ces résultats conduit à la conclusion suivante.

Pour toutes les transitions de Cr^{3+} , vingt-deux possibilités de CRR de Ni^{3+} et de Ni^{2+} avec une fréquence de Cr^{3+} différente de celle de la transition étudiée sont trouvées. Nous n'avons pu mesurer T_{1m} pour l'une d'entre elles ($\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$, pour la transition 2 - 3 champ faible). Quatre mécanismes semblent entraîner des minimums très marqués (deux astérisques dans les tables III - 11 et III - 12) et neuf paraissent donner lieu à un petit effet (une astérisque dans les tables III - 11 et III - 12). Nous avons détecté un minimum assez net, correspondant à $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$, pour la transition 1 - 3 champ faible à 8,8 GHz, mais nous n'avons pas réussi à l'obtenir pour les autres fréquences. Dans le cas des sept autres processus, il n'est pas possible de conclure.

Des minimums de faible amplitude correspondant à des mécanismes à trois spins ont été mis en évidence. Ils sont notés d'une astérisque dans les tables III - 11 et III 12.

II - CRR DE Fe^{2+} AVEC UNE FREQUENCE DE Cr^{3+} DIFFERENTE DE CELLE DE LA TRANSITION

ETUDIEE. PROCESSUS A TROIS SPINS FAISANT INTERVENIR Cr^{3+} ET Fe^{2+}

1 - Détermination des processus $\nu_{ij} = \nu_{\text{Fe}^{2+}} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{\text{Fe}^{2+}}$,

$$2\nu_{ij} = \nu_{\text{Fe}^{2+}}$$

La méthode graphique est celle utilisée précédemment lorsque l'impureté est Ni^{3+} ou Ni^{2+} . Les courbes $\nu_{\text{Fe}^{2+}}$ (ou $2\nu_{\text{Fe}^{2+}}$) sont tracées en fonction de χ en prenant :

$$\nu_{\text{Fe}^{2+}} = 9,602 \text{ H} \cos \chi$$

La table III - 18 indique pour chaque transition de Cr^{3+} , à 9,3 GHz, les valeurs de χ telles que $\nu_{ij} = \nu_{\text{Fe}^{2+}} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{\text{Fe}^{2+}}$ et $2\nu_{ij} = \nu_{\text{Fe}^{2+}}$.

Transition 2-3 champ fort

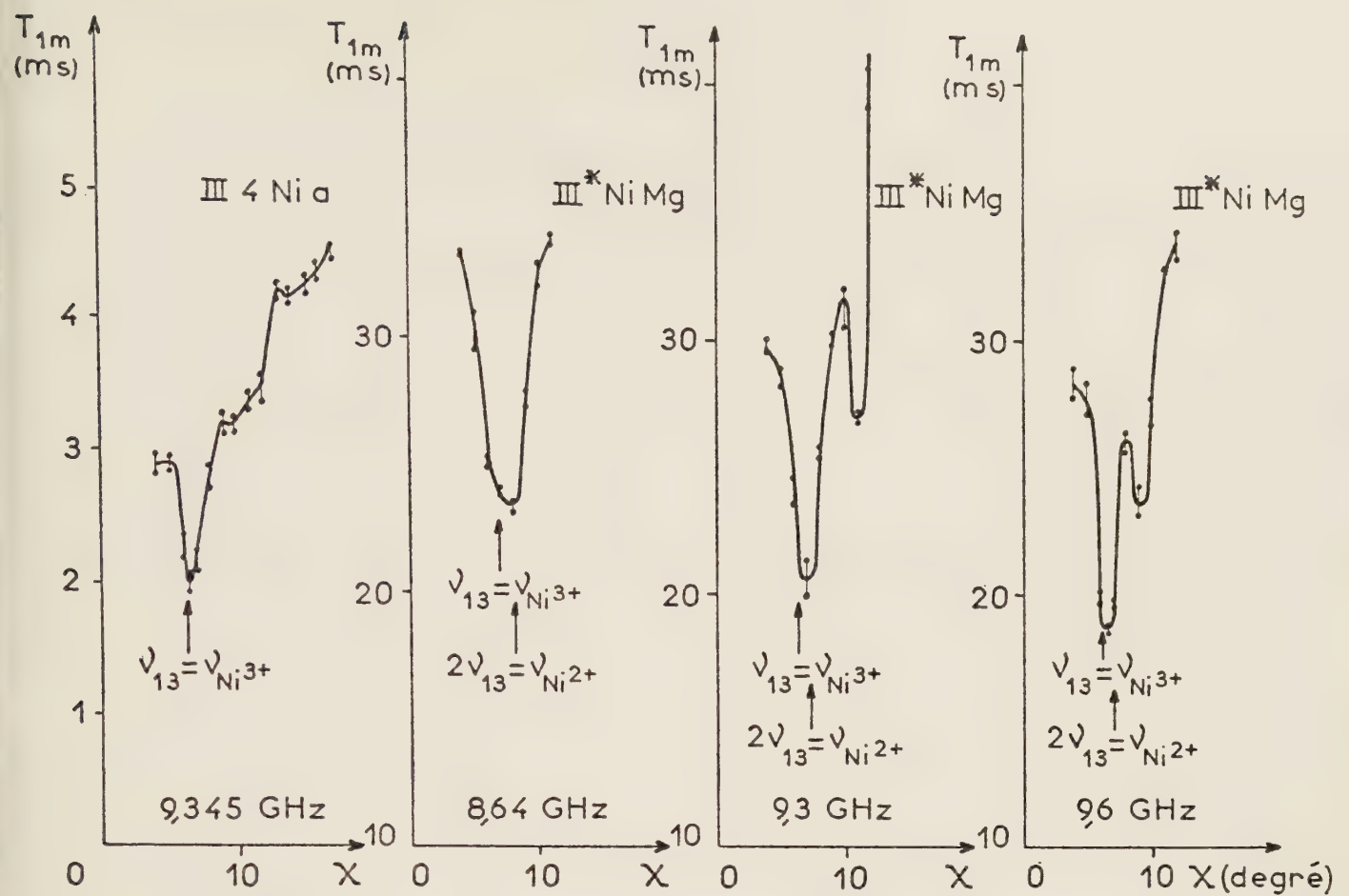


Figure III-21

Figure III-22

Transition 2-3 champ fort

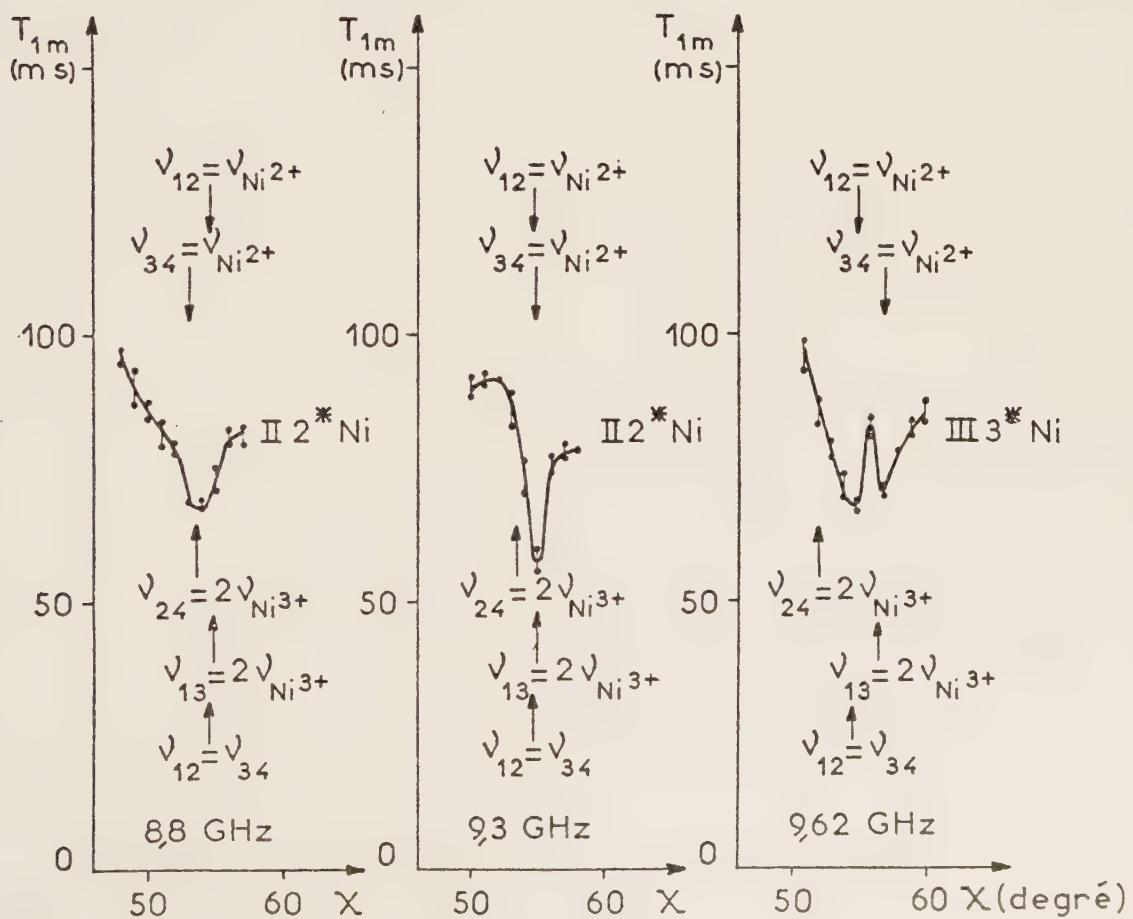


Figure III-23

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{Fe^{2+}} \neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{Fe^{2+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{Fe^{2+}}$
1 - 3 champ faible			16 1/2	ν_{14}	24	$2\nu_{23}$
1 - 3 champ fort	9 1/2* 28	ν_{14} ν_{24}			28 3/4	$2\nu_{12}$
1 - 2	24 42 49 1/4 67 1/4 83 1/2	ν_{14} ν_{24} ν_{13} ν_{23} ν_{34}	54 1/2 64 3/4 70 76 3/4	ν_{14} ν_{13} ν_{24} ν_{23}	19 1/2 28 1/2 40 1/2 55 1/2	$2\nu_{34}$ $2\nu_{13}$ $2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$
2 - 3 champ faible	58 1/2*	ν_{12}	74*	ν_{12}		
2 - 3 champ fort	20 3/4 51 1/2 53 65	ν_{14} ν_{24} ν_{13} ν_{12}	60 68 73 1/4 76 78 85	ν_{14} ν_{13} ν_{24} ν_{12} ν_{23} ν_{34}	28 1/4 48 53	$2\nu_{13}$ $2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$
3 - 4	41 65 72	ν_{13} ν_{12} ν_{23}	53 1/2 69 75 1/2 79 80 1/2	ν_{14} ν_{13} ν_{24} ν_{12} ν_{23}	35 1/2 57	$2\nu_{12}$ $2\nu_{23}$

Table III - 18

2 - Effets des processus étudiés sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ des rubis dopés au fer seul et au fer et au silicium

La dépendance angulaire de T_{1m} , dans les rubis dopés au fer seul et au fer et au silicium pour les transitions 1 - 3 champ faible, 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 (figures II - 3 à II - 7 et II - 15 à II - 18) indiquent de nombreux minimums dus à la CRR de Fe^{3+} avec la fréquence de la transition de Cr^{3+} étudiée. La présence de l'ion Fe^{3+} complique l'interprétation des résultats et il est difficile de savoir si, pour ces transitions, les processus à deux et trois spins faisant intervenir Fe^{2+} peuvent donner lieu à un effet. Cependant deux transitions présentent des minimums qui pourraient être dus aux processus étudiés.

A 9,3 GHz, les courbes $T_{1m}(\chi)$ obtenues pour les rubis dopés au fer seul (table II - 1, figures II - 4 et III - 24) et au fer et au silicium (table II - 2, figure III - 25) montrent un minimum net pour la transition 1 - 3 champ fort lorsque $\chi = 91/2^\circ$. Il est très prononcé pour le rubis dopé au fer de concentrations 47×10^{-6} ion Cr^{3+} /ion Al^{3+} et 190×10^{-6} ion Fe^{3+} /ion Al^{3+} , noté B65 Fe (figure III - 24). Ce minimum correspond à $\nu_{14} = \nu_{Fe^{2+}}$.

La transition 2 - 3 champ faible, étudiée seulement pour le rubis dopé au fer III 2 Fe (figure III - 26), présente des minimums pour $\chi = 581/2^\circ$ et $\chi = 74^\circ$. Ils peuvent être dus respectivement à $\nu_{12} = \nu_{Fe^{2+}}$ et à $\nu_{12} = 2\nu_{Fe^{2+}}$. Cette transition n'est pas perturbée par la CRR de Fe^{3+} avec la fréquence de la transition de Cr^{3+} étudiée.

Conclusion

Trois processus à deux ou trois spins relatifs à l'ion Fe^{2+} correspondent à un minimum du temps de relaxation de Cr^{3+} . Ils sont indiqués par une astérisque dans la table III - 18.

Pour les autres mécanismes, il est difficile d'observer un effet en raison des nombreux processus de CRR de Fe^{3+} avec la fréquence de la transition étudiée pour Cr^{3+} .

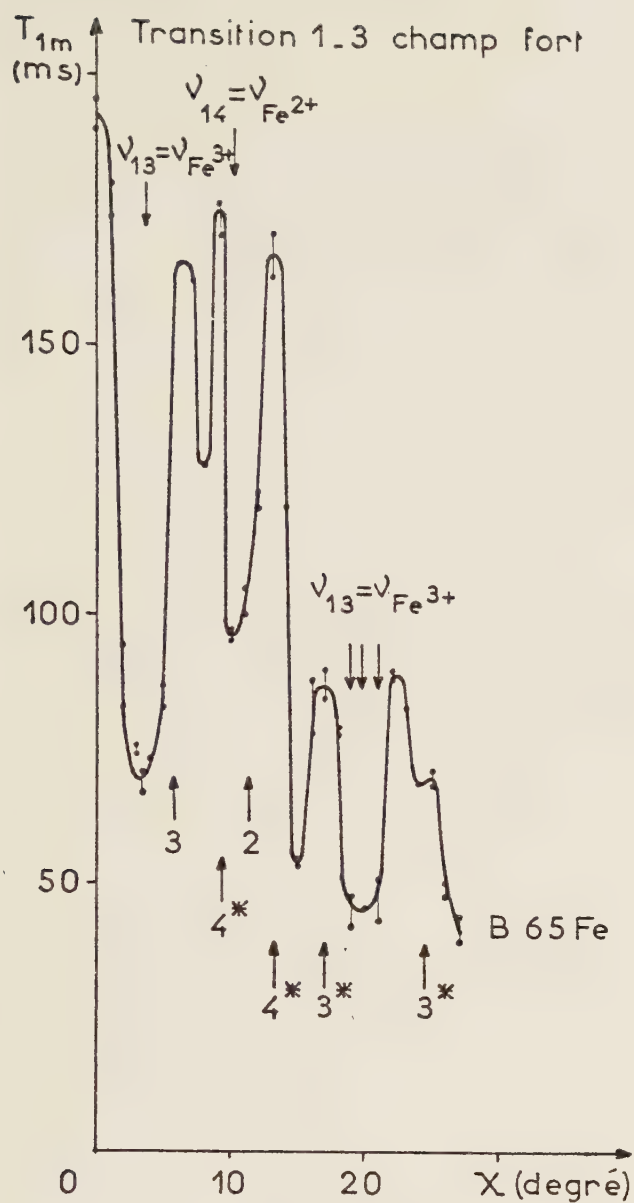


Figure III - 24

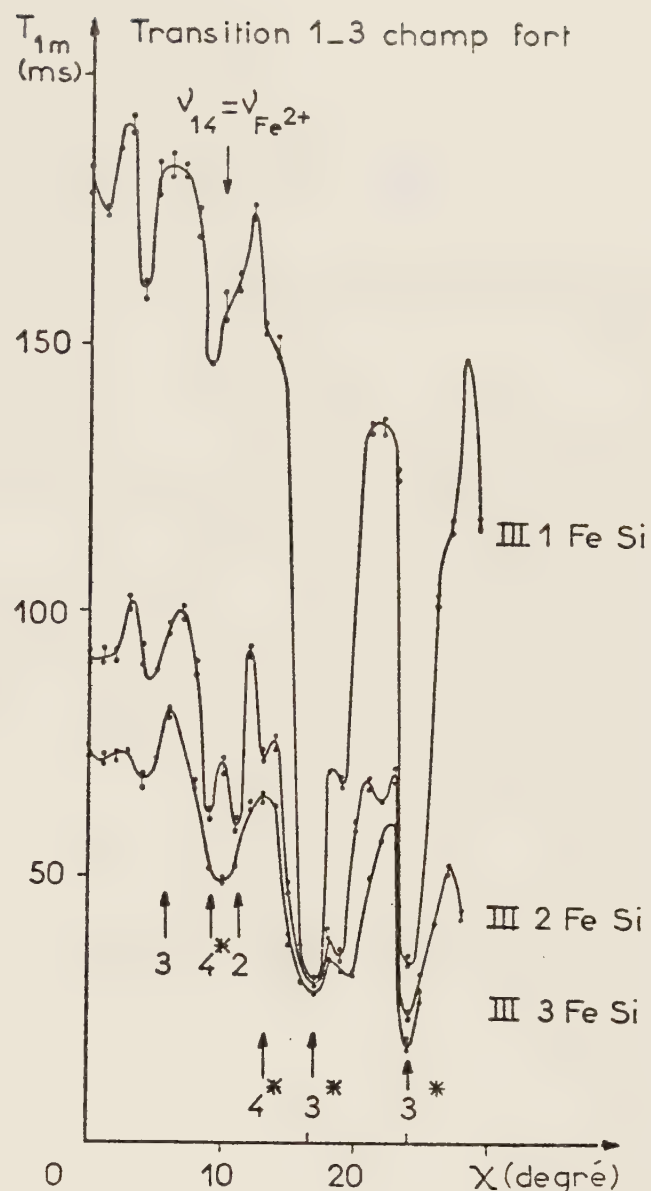


Figure III - 25

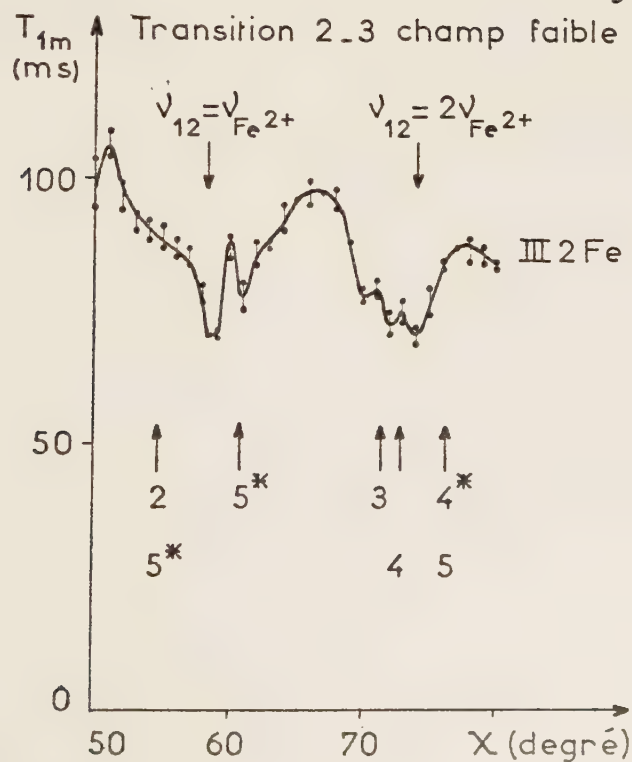


Figure III - 26

III - CRR DE V^{3+} OU V^{4+} AVEC UNE FREQUENCE DIFFERENTE DE CELLE DE

LA TRANSITION ETUDIEE. PROCESSUS A TROIS SPINS FAISANT INTERVENIR Cr^{3+}

ET V^{3+} OU V^{4+}

1 - Détermination des processus $\nu_{ij} = \nu_{imp} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{imp}$, $2\nu_{ij} = \nu_{imp}$

Les études ont seulement été effectuées à la fréquence de 9,3 GHz. Les valeurs de l'orientation aux intersections des courbes ν_{ij} ou $(2\nu_{ij})$ pour l'ion Cr^{3+} et $\nu_{V^{3+}}$ (ou $2\nu_{V^{3+}}$) ou $\nu_{V^{4+}}$ (ou $2\nu_{V^{4+}}$) en fonction de χ sont déterminées graphiquement en prenant :

$$\nu_{V^{3+}} = K_{V^{3+}} H \cos \chi$$

$$\nu_{V^{4+}} = K_{V^{4+}} H \cos \chi$$

où $K_{V^{3+}}$ et $K_{V^{4+}}$ sont données dans la table III - 19 pour les huit composantes hyperfines des deux ions.

$K_{V^{3+}}$ (GHz/kG)	$K_{V^{4+}}$ (GHz/kG)
4,369	1,626
4,615	1,703
4,891	1,788
5,202	1,881
5,556	1,985
5,960	2,101
6,429	2,231
6,977	2,378

Table III - 19

Les tables III - 20 et III - 21 indiquent tous les processus à deux et trois spins faisant intervenir Cr^{3+} et V^{3+} pour les transitions 1 - 3 champ faible et 2 - 3 champ faible et Cr^{3+} et V^{4+} pour les transitions 1 - 3 champ faible et 2 - 3 champ fort. Parmi les processus à deux spins, seuls ceux tels que $\nu_{ij} = \nu_{\text{V}^{3+}} \neq \nu_{\text{m}}$ et $\nu_{ij} = \nu_{\text{V}^{4+}} \neq \nu_{\text{m}}$ sont considérés ici.

Des résultats analogues sont donnés pour les quatre autres transitions de Cr^{3+} dans les tables A III - 9 et A III - 10 de l'annexe A III-2.

2 - Effets des processus étudiés sur les courbes $T_{\text{lm}}(\chi)$ des rubis dopés

au vanadium seul et au vanadium et au magnésium

a - Processus faisant intervenir l'ion V^{3+}

Les mesures sont effectuées tous les degrés. Mais beaucoup de processus faisant intervenir V^{3+} se produisent tous les un ou deux degrés, aussi il n'est pas possible de savoir s'ils donnent lieu à huit minimums correspondant aux huit composantes hyperfines de V^{3+} . De plus, dans de nombreux domaines d'orientations, plusieurs processus peuvent agir à la fois. Cependant, les courbes $T_{\text{lm}}(\chi)$ relatives à deux transitions dans le cas des rubis dopés au vanadium, présentent des minimums attribuables aux processus faisant intervenir l'ion V^{3+} .

Les figures III - 27 et III - 28 représentent les dépendances angulaires de T_{lm} pour les transitions 1 - 3 champ faible et 2 - 3 champ faible de Cr^{3+} dans un rubis dopé au vanadium III 3^*V (table II - 6). Des flèches dirigées vers le bas correspondent aux processus à deux et trois spins étudiés ici et d'autres dirigées vers le haut indiquent quelques mécanismes de CRMS de Cr^{3+} susceptibles de provoquer des effets sur T_{lm} .

Le minimum prononcé observé à $\chi = 2^\circ$ sur la transition 1 - 3 champ faible peut être dû à $2\nu_{12} = \nu_{\text{V}^{3+}}$.

Pour la transition 2 - 3 champ faible, la figure III - 28 montre des déformations de la courbe correspondant aux huit raies hyperfines quand $\nu_{12} = \nu_{\text{V}^{3+}}$ et $\nu_{12} = 2\nu_{\text{V}^{3+}}$.

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{V^{3+}} \neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{V^{3+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{V^{3+}}$
1 - 3 champ faible	18 1/2	ν_{23}	9	ν_{23}	2*	$2\nu_{12}$
	20		28 1/2	ν_{14}	10	
	21				15	
	22				19	
	23				29	
	23 3/4		22 1/2			
	24 1/2		25		26 1/2	
	25		26 1/2		27	
			27 1/2	ν_{24}	27 1/2	
			28 1/4		27 3/4	$2\nu_{23}$
			28 1/2		28 1/4	
			29		28 1/2	
					28 3/4	
			14		29	
			18			
			22	ν_{13}		
			23			
			24 3/4			
2 - 3 champ faible	31 1/2	ν_{12}	4	ν_{34}	3	$2\nu_{12}$
	33 1/2		16		9 3/4	
	35 3/4				13	
	38		58	ν_{34}	19	
	40 1/4		62			
	43					
	46		54 3/4			
	49 1/2		58			
			59 1/2			
			61 1/4 *	ν_{12}		
			62 1/2			
			64 1/2			
			66 1/2			
			68 1/2			

Table III - 20

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}}$ $\neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{V^{4+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}}$
1 - 3 champ faible	28 3/4	ν_{23}	14 1/2	ν_{12}		
	29		17 1/2			
	29 1/4		20			
			22 1/2 *			
			25			
			26 1/2			
			27 3/4			
			28 1/2			
			24			
			24 1/2			
		ν_{23}	25	ν_{23}		
			25 1/2			
			26			
			26 1/4			
			26 1/2			
			27			

./...

.../.

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}}$ $\neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{V^{4+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}}$
2 - 3 champ fort	19	ν_{12}	9 1/2	ν_{13}	9 1/4	$2\nu_{12}$
	20		12		10	
	21		14 1/2		10 1/2	
	22		17		11	
	23 1/4		20		11 1/2	
	24 1/2		22 1/2		12 1/2	
	26		25		13 1/4	
	27 3/4		27 3/4		14	
			36 1/2	ν_{12}		
			37 1/4			
			39			
			40 1/2			
			41 3/4			
			43 1/2			
			45 1/2			
			47 1/4			
		ν_{23}	47 1/2	ν_{23}		
			49 1/4			
			51			
			52 1/2			
			54			
			55 1/2			
			57			
			58 1/2			

Table III - 21

b - Processus faisant intervenir l'ion V^{4+}

Comme pour V^{3+} , les recherches sur la plupart des mécanismes faisant intervenir V^{4+} nécessitent des résultats expérimentaux tous les quarts de degré. De plus, pour de nombreuses orientations plusieurs processus se produisent. Mais, pour deux transitions principalement, quelques séries de minimums peuvent être attribuées à V^{4+} .

Les figures III - 29 et III - 30 donnent T_{lm} en fonction de χ pour les transitions 1 - 3 champ faible et 2 - 3 champ fort dans l'échantillon de rubis dopé au vanadium et au magnésium II 1 V Mg le moins concentré (table II - 7), où les effets de la CRN sont moins importants. Comme dans le cas de V^{3+} , des flèches descendantes et ascendantes indiquent les processus dus à V^{4+} et à la CRMS de Cr^{3+} .

Sur la courbe $T_{lm}(\chi)$ de la transition 1 - 3 champ faible, quatre minimums observés entre $\chi = 14^\circ$ et $\chi = 24^\circ$ peuvent être dus à $\nu_{12} = 2\nu_{V^{4+}}$. Pour $\chi = 25^\circ$, les deux processus $\nu_{12} = 2\nu_{V^{4+}}$ et $\nu_{23} = 2\nu_{V^{4+}}$ ajoutent leurs effets à celui de $\nu_{13} = \nu_{34}$.

Pour la transition 2 - 3 champ fort, des minimums sont aussi très nets entre $\chi = 40^\circ$ et $\chi = 50^\circ$. Ils correspondent à $\nu_{12} = 2\nu_{V^{4+}}$. Ils ont lieu, comme le processus envisagé, tous les deux degrés.

Conclusion

L'identification des minimums tels que $\nu_{imp} = \nu_{ij} \neq \nu_m$ ou $2\nu_{imp} = \nu_{ij}$ ou $\nu_{imp} = 2\nu_{ij}$ semblerait plus prometteuse lorsque la raie de l'ion impureté a des composantes hyperfines telles que V^{3+} ou V^{4+} . Mais dans ces deux cas, de nombreux processus interviennent dans de grands domaines d'angles. Aussi est-il difficile de savoir si la plupart des mécanismes à deux ou trois spins relatifs à V^{3+} ou V^{4+} peuvent donner un effet. Mais quelques séries de minimums ou déformations paraissent correspondre aux processus signalés par une astérisque dans les tables III - 20 et III - 21.

Transition 1_3 champ faible

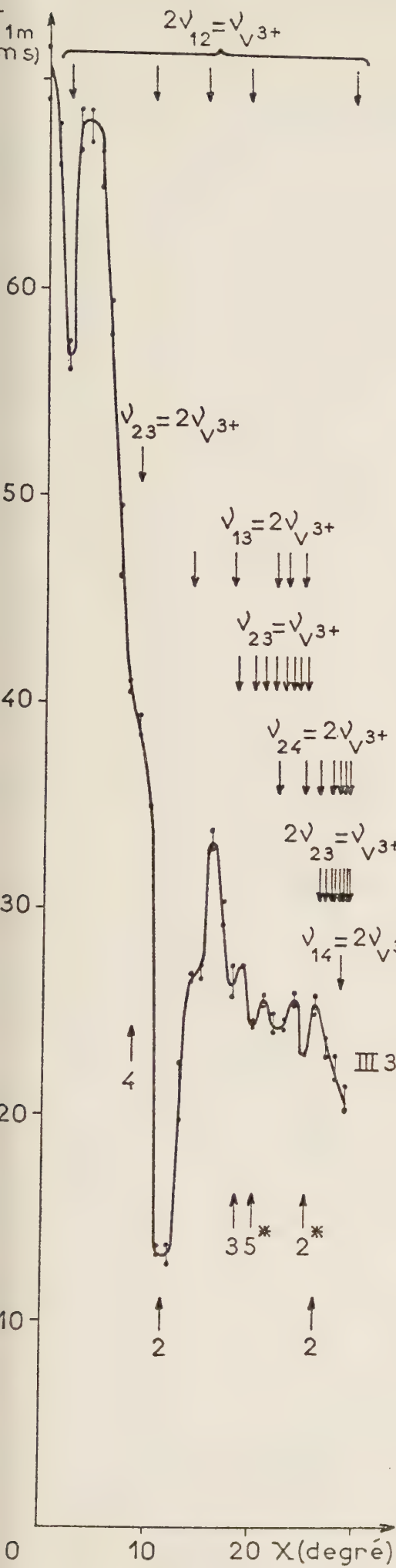


Figure III - 27

Transition 2_3 champ faible

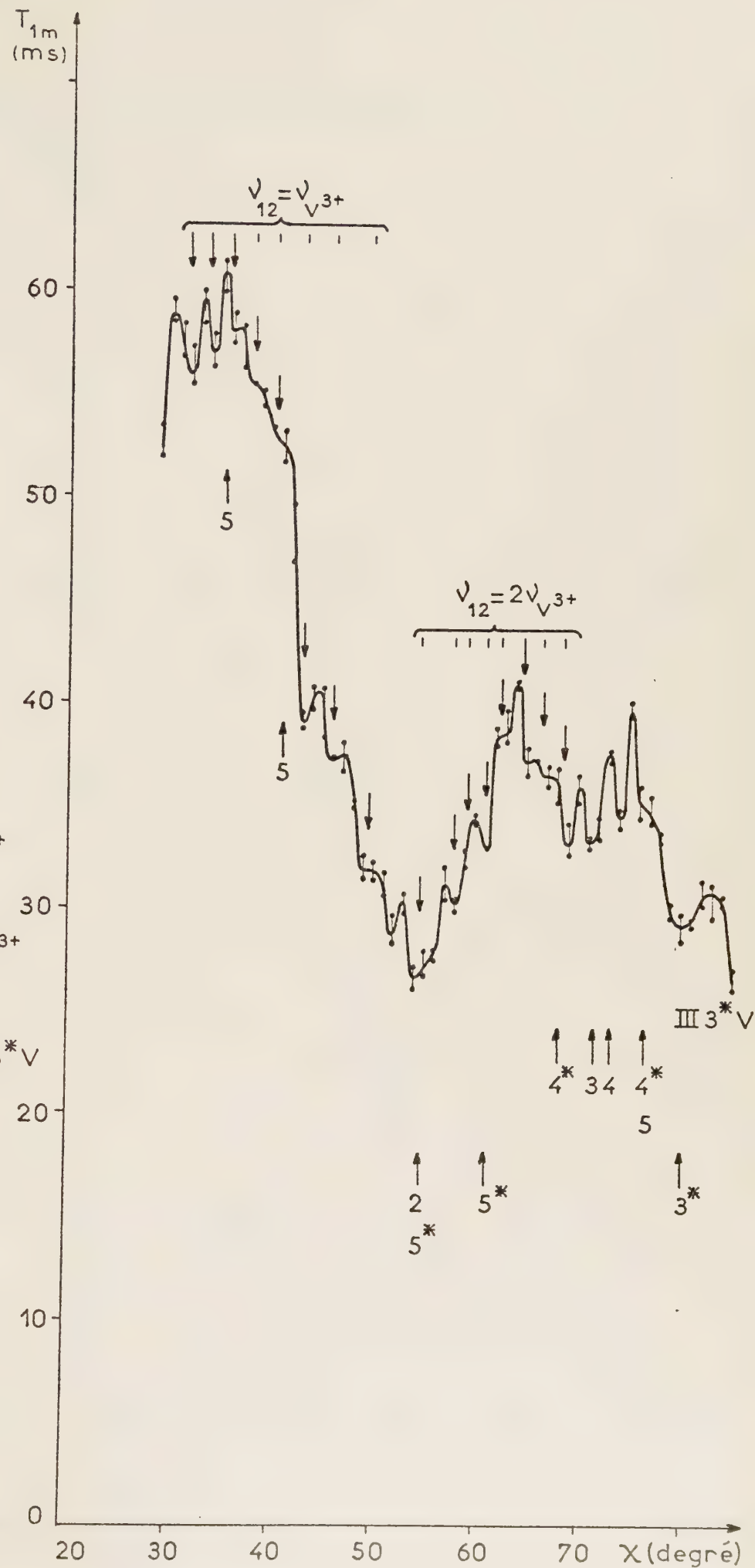


Figure III - 28

Transition 1_3 champ faible

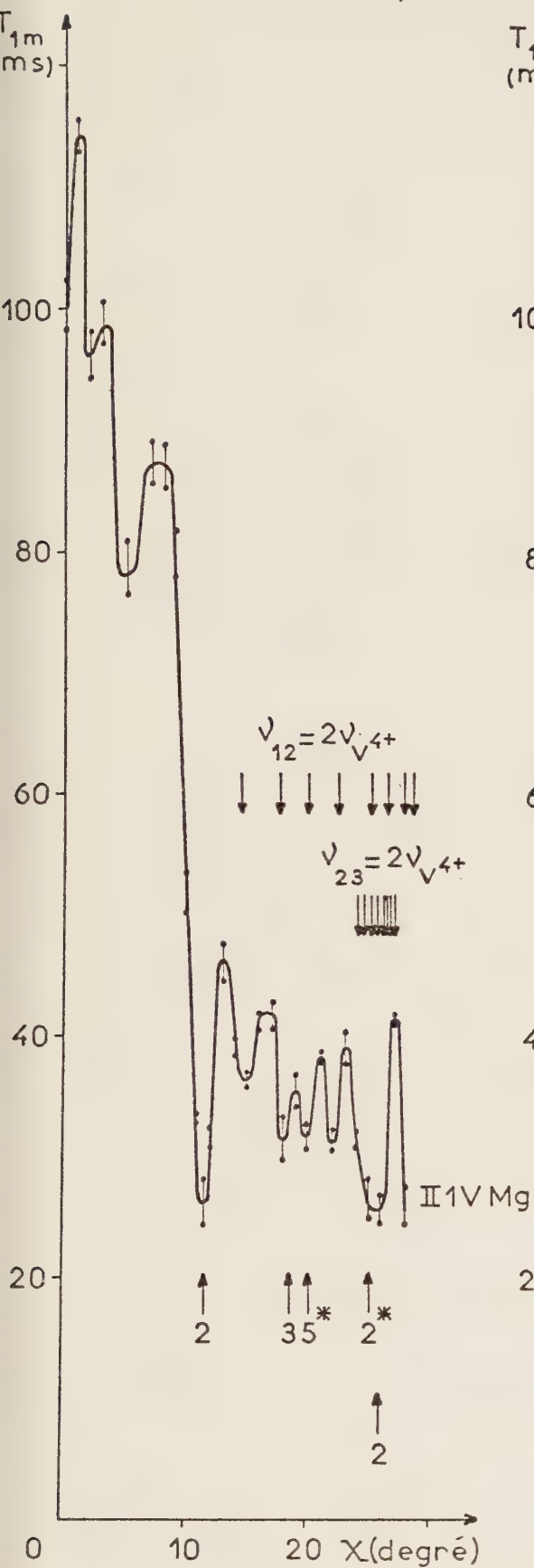


Figure III_29

Transition 2_3 champ fort

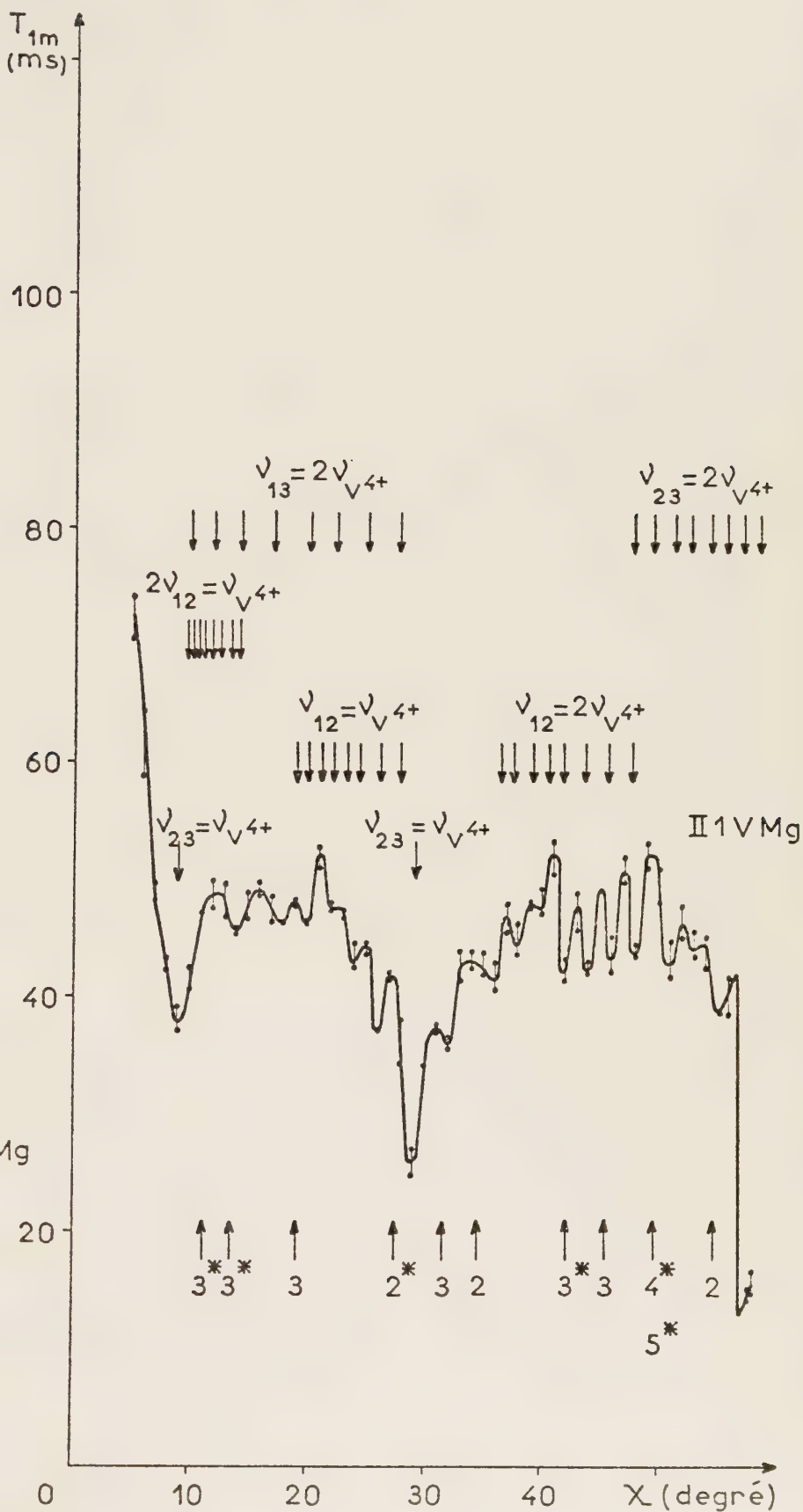


Figure III_30

CONCLUSION

Nous avons montré que les processus de CRMS ont un effet sur le temps de relaxation de Cr^{3+} , même dans des cas où ν_m n'intervient pas dans la relation décrivant le mécanisme. Des extremums sont observés le plus souvent lorsque trois spins seulement sont mis en jeu. Un effet de cross relaxation non harmonique à trois spins a été mis en évidence ($\chi = 11^\circ$ pour la transition 2 - 3 champ fort à 9,3 GHz).

Mais certains minimums observés sur les courbes $T_{1m}(\chi)$ des rubis purs ou dopés ne semblent pouvoir s'expliquer par de tels processus de CRMS (en particulier ceux obtenus quand $\chi = 11\ 1/2^\circ$ pour la transition 1 - 3 champ faible et $\chi = 54\ 3/4^\circ$ pour la transition 2 - 3 champ faible) et un autre mécanisme est à rechercher. Dans le premier cas l'effet paraît être dû au chrome et dans le deuxième à un processus faisant intervenir une impureté (Cr^{2+} par exemple).

L'étude des processus de CRR avec une fréquence de Cr^{3+} différente de celle de la transition étudiée a aussi montré qu'ils ont une influence sur le temps de relaxation de l'ion Cr^{3+} . Nous avons mis en évidence vingt-deux minimums pouvant correspondre à des mécanismes à deux et trois spins faisant intervenir $\nu_{\text{Ni}^{3+}}$ ou $\nu_{\text{Ni}^{2+}}$. Quelques effets ont aussi été observés dans les cas de Fe^{2+} , V^{3+} et V^{4+} . Mais un problème se pose, car certains processus correspondent à des minimums très marqués alors que d'autres, semblant équivalents, se traduisent par des effets assez faibles.

Quatrième Partie

DETERMINATION DE SEPARATIONS
DE NIVEAUX D'ENERGIE EN CHAMP NUL
PAR CROSS RELAXATION RESONNANTE

INTRODUCTION

Si la transition considérée de l'ion cross relaxant avec l'ion de référence a lieu à l'intérieur d'un multiplet excité, il est possible de déterminer la distance D de ce dernier au niveau fondamental par CRR. Le temps de cross relaxation dépend de la population des niveaux excités, donc de la température par la distribution de Boltzmann. Les variations de T_{1m} avec la température sont étudiées dans les conditions où les fréquences de résonance des deux ions en interaction sont égales. Un programme de régression linéaire est utilisé pour la détermination de D .

Les mesures et les calculs sont faits initialement pour l'ion Fe^{2+} dans les conditions de la CRR avec l'ion Cr^{3+} (chapitre IV - 1). La méthode est ensuite appliquée à l'ion V^{3+} . Mais dans ce cas, nous montrons que la CRN doit intervenir dans l'analyse (chapitre IV - 2). Le résultat obtenu pour l'écartement en champ nul de Fe^{2+} dans Al_2O_3 est ensuite vérifié en tenant compte de la réduction générale de T_{1m} due à la CRN. Des calculs complémentaires sont aussi effectués dans le cas de la CRR de Fe^{3+} avec Fe^{2+} .

CHAPITRE IV - 1

DETERMINATION DE D POUR L'ION Fe^{2+}

I - DEPENDANCE EN TEMPERATURE DU TEMPS DE CROSS RELAXATION

Lorsque la fréquence d'une transition, dans le système de niveaux de Cr^{3+} , coïncide avec l'écartement du doublet de Fe^{2+} , on suppose que les équations d'évolution des populations des niveaux d'énergie de Cr^{3+} sont dominées par le processus de cross relaxation.

Soient E_i et E_f les niveaux d'énergie initial et final de l'ion Cr^{3+} et E_{-1} et E_1 ceux de l'ion Fe^{2+} (figure IV - 1). Leurs populations instantanées rapportées à l'unité de volume sont respectivement n_i , n_f , n_{-1} et n_1 , (l'unité de volume est celui de l'échantillon).

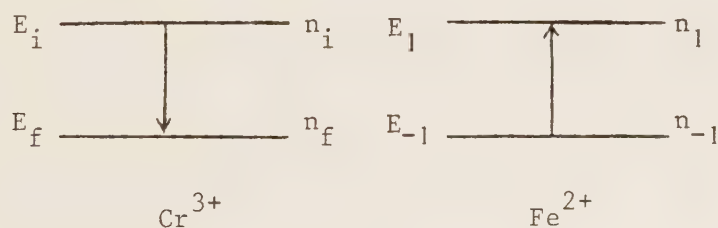


Figure IV - 1

Soit w_{if} la probabilité par seconde qu'un ion Cr^{3+} effectue une transition de l'état $|E_i\rangle$ vers l'état $|E_f\rangle$ en cross relaxant avec un ion Fe^{2+} , c'est-à-dire en entraînant simultanément une transition de $|E_{-1}\rangle$ vers $|E_1\rangle$ pour l'ion Fe^{2+} .

Les variations des populations des niveaux initial et final de l'ion Cr^{3+} sont :

$$\frac{dn_f}{dt} = -n_f w_{fi} + n_i w_{if} = -\frac{dn_i}{dt}.$$

En posant :

$$\Delta n = n_f - n_i$$

on a :

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = 2(n_i w_{if} - n_f w_{fi}).$$

Si N_i et N_f sont les populations par unité de volume des niveaux E_i et E_f à l'équilibre thermique et $\Delta N = N_f - N_i$ leur écart, l'équation devient :

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -(\Delta n - \Delta N)(w_{fi} + w_{if}).$$

La solution est :

$$\Delta n(t) = \Delta N + [\Delta n(0) - \Delta N] e^{-t/T_{lx}}$$

où :

$$T_{lx} = (w_{fi} + w_{if})^{-1}. \quad (\text{IV} - 1)$$

Il y a ainsi retour à l'équilibre thermique avec un temps de cross relaxation constant T_{lx} .

La probabilité totale, w_{if} , est donnée par la probabilité d'échange d'énergie entre les deux ions, w_x , multipliée par la probabilité qu'un ion Fe^{2+} soit en un site particulier du cristal et par la probabilité que l'ion Fe^{2+} soit dans l'état $|-1\rangle$ et en sommant l'ensemble sur tous les sites possibles de Fe^{2+} (95). Si N est le nombre d'ions Fe^{2+} par unité de volume, la

probabilité totale w_{if} est :

$$w_{if} = \frac{N}{Z} e^{-E_{-1}/kT} \sum_{\text{sites de Fe}^{2+}} w_x,$$

Z étant la fonction de partition pour l'ion Fe^{2+} .

Soit :

$$w_{if} = n_{-1} W_x$$

avec :

$$W_x = N \sum_{\text{sites de Fe}^{2+}} w_x. \quad (\text{IV} - 2)$$

On a de même :

$$w_{fi} = n_1 W_x.$$

Le temps de cross relaxation T_{1x} pour un ion Cr^{3+} donné est :

$$\frac{1}{T_{1x}} = (n_1 + n_{-1}) W_x. \quad (\text{IV} - 3)$$

Les niveaux d'énergie de l'ion Fe^{2+} , calculés à partir de l'hamiltonien de spin défini par l'équation (II - 1), sont :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{D}{3} + g\beta H \cos \chi + \frac{(g\beta H \sin \chi)^2}{2D}, \\ E_{-1} &= \frac{D}{3} - g\beta H \cos \chi + \frac{(g\beta H \sin \chi)^2}{2D}, \\ E_0 &= -\frac{2D}{3} - \frac{(g\beta H \sin \chi)^2}{D}. \end{aligned} \quad (\text{IV} - 4)$$

En posant $\sigma = g\beta H \cos \chi$ et $\frac{\eta}{3} = \frac{(g\beta H \sin \chi)^2}{2D}$, on a :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{D}{3} + \sigma + \frac{\eta}{3}, \\ E_{-1} &= \frac{D}{3} - \sigma + \frac{\eta}{3}, \\ E_0 &= -\frac{2D}{3} - \frac{2\eta}{3}, \end{aligned}$$

avec $2\sigma = E_1 - E_{-1} = 9,3 \text{ GHz}$.

La dépendance en température de T_{1x} peut ainsi être déterminée :

$$\frac{1}{T_{1x}} = \frac{1}{Z} [e^{-E_1/kT} + e^{-E_{-1}/kT}] W_x.$$

Comme l'ion Fe^{2+} est fortement couplé au réseau, T est pris comme étant la température du réseau. En exprimant D , σ et η en Kelvin, on obtient :

$$\frac{1}{T_{1x}} = \frac{2 \operatorname{ch} \frac{\sigma}{T}}{2 \operatorname{ch} \frac{\sigma}{T} + e^{\frac{D+\eta}{T}}} \cdot W_x.$$

$\frac{1}{T_{1x}}$ peut s'écrire :

$$\frac{1}{T_{1x}} = W_x \cdot f(T) \quad (IV - 5)$$

avec :

$$f(T) = \frac{2 \operatorname{ch} \frac{\sigma}{T}}{2 \operatorname{ch} \frac{\sigma}{T} + e^{\frac{D+\eta}{T}}} \quad (IV - 6)$$

II - DETERMINATION DE D POUR L'ION Fe^{2+} DANS Al_2O_3

1 - Méthode de calcul

L'écartement en champ nul D de l'ion Fe^{2+} intervenant dans l'expression de $f(T)$, il est possible de le déterminer à partir des variations du temps de relaxation mesuré pour Cr^{3+} , T_{1m} , en fonction de la température dans les conditions où les fréquences de résonance des deux ions en interaction sont égales.

T_{1m} dépend du temps de relaxation T_{1x}^* de $Cr^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ réseau et du temps de relaxation spin-réseau T_{1K} pour l'ion Kramers Cr^{3+} par le processus direct. Soit :

$$\frac{1}{T_{1m}} = \frac{1}{T_{1K}} + \frac{1}{T_{1x}^*}.$$

Mais la valeur du temps de relaxation $Fe^{2+} \rightarrow$ réseau, T_{1N} (N indiquant un ion

non-Kramers), a été calculée par Bates et Steggles (49). Elle est très inférieure à T_{1K} ($T_{1N} \approx 2\mu s$ à 1,2K). Si T_{1N} est aussi beaucoup plus court que T_{1x}^* , on peut écrire $T_{1x}^* \approx T_{1x}$ et :

$$\frac{1}{T_{1m}} \approx \frac{1}{T_{1K}} + \frac{1}{T_{1x}} .$$

Les expériences sont effectuées aux températures de l'hélium liquide. Dans ces conditions, la dépendance en température de T_{1K} est celle du processus à un phonon :

$$\frac{1}{T_{1K}} \approx aT . \quad (IV - 7)$$

Il en résulte, en tenant compte de l'équation (IV - 5) :

$$\frac{1}{T_{1m}} - aT = W_x \cdot f(T) + c \quad \text{où } c = 0 . \quad (IV - 8)$$

Donc le graphe représentant $\frac{1}{T_{1m}} - aT$ en fonction de $f(T)$ doit être une droite passant par l'origine.

2 - Résultats expérimentaux : loi en température de T_{1m} dans les conditions de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+}

Pour les trois échantillons de rubis dopés au fer et au silicium III 1 Fe Si, III 2 Fe Si et III 3 Fe Si étudiés au chapitre II - 2, nous avons mesuré à 9,3 GHz, en tous les minimums des courbes $T_{1m}(\chi)$ dus à la CRR avec Fe^{2+} , les variations de T_{1m} avec la température T , entre 4,2 et 1,3 K.

Les valeurs de T_{1m} sont reportées en fonction de $1/T$ sur les figures IV - 2 à IV - 5.

La grandeur a , définie par (IV - 7), est évaluée à 4,2 K à partir des temps de relaxation mesurés dans le cas du rubis pur correspondant, Ve 250, pour les orientations $\chi = \chi_c$, (figures I - 4, I - 6, I - 8, I - 9 du chapitre I - 2)

La table IV - 1 indique les valeurs de a et du champ magnétique $H = H_c$ pour lesquelles il y a égalité des fréquences de résonance des deux ions Cr^{3+} et Fe^{2+} .

Transition	χ_c (degré)	H_c (kG)	a ($K^{-1} s^{-1}$)
1 - 3 champ faible	21	1,05	0,99
1 - 2	62 1/2	2,10	1,59
2 - 3 champ fort	71	2,95	1,44
3 - 4	79	4,85	1,32

Table IV - 1

3 - Détermination de D

L'équation (IV - 8) est testée à l'aide d'un calculateur Wang 600 afin de déterminer les paramètres principaux. La fonction $f(T)$, de paramètre D , est calculée en prenant $g = 3,43$ (37). Un programme de régression linéaire est utilisé. Les valeurs de W_x , de c et d'un coefficient de corrélation r sont obtenues pour les douze séries de données, lorsque D varie dans le domaine 1 - 20 K. Les valeurs moyennes $\bar{r}$ et $\bar{c}$ et leurs écarts types $\sum_r$ et $\sum_c$ sont calculés. Il faut que $\bar{c}$ soit le plus près de zéro, $\bar{r}$ soit le plus près de l'unité et $\sum_r$ et $\sum_c$ soient les plus petits possible. Les résultats obtenus sont donnés dans la table IV - 2. Ils montrent que les meilleures valeurs de D sont comprises entre 4,9 et 6,7 K.

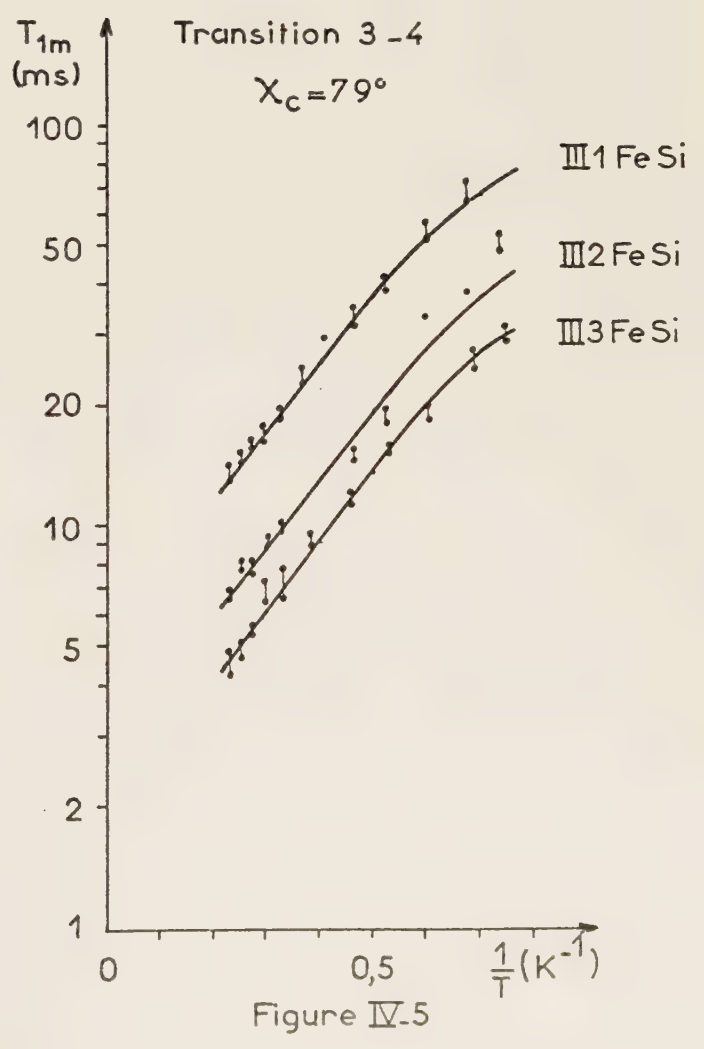
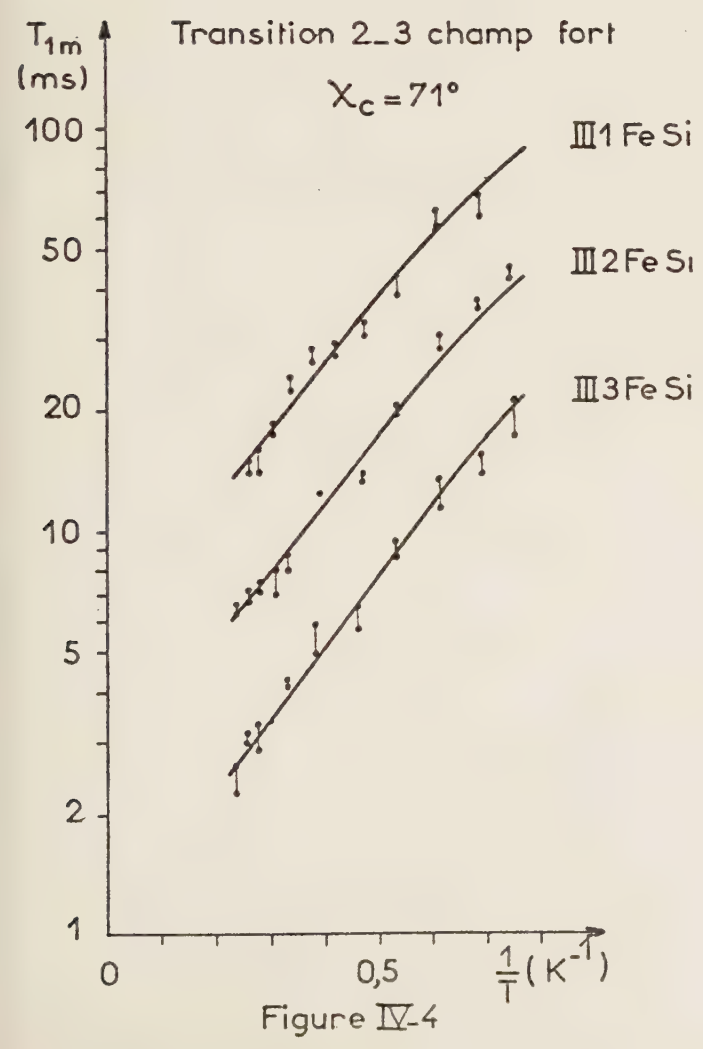
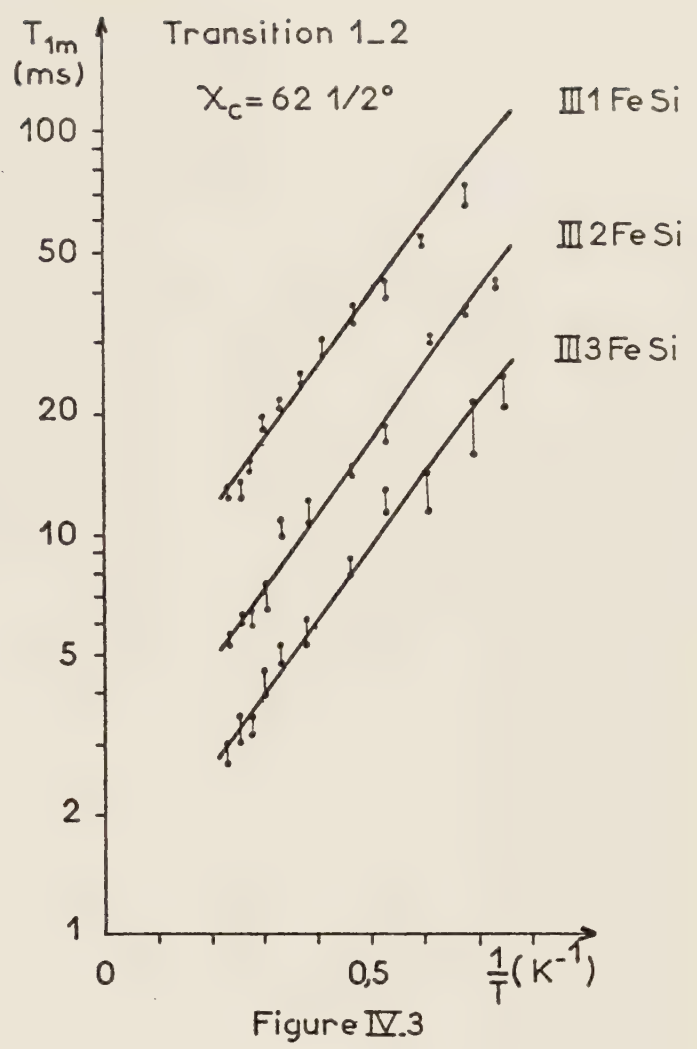
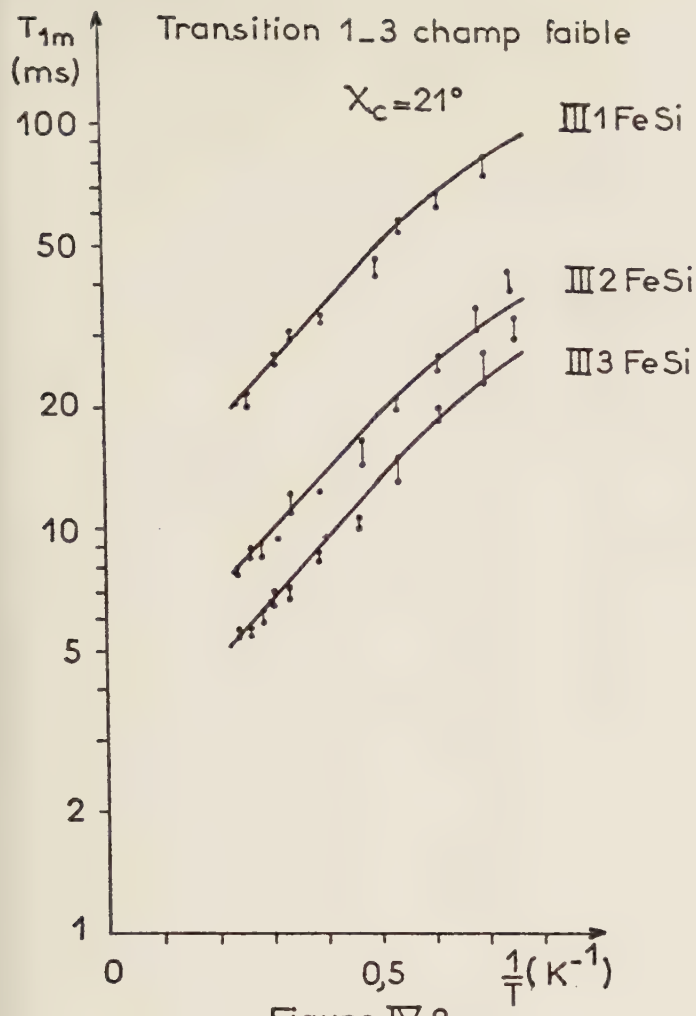
Nous prenons ainsi :

$$D = 5,8 \pm 0,7 \text{ K},$$

soit :

$$D = 4,0 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette détermination de D est en bon accord avec les résultats



D (K)	$\bar{r}$	$\bar{c}$ (s ⁻¹)	$\Sigma_r \times 10^4$	Σ_c (s ⁻¹)
1,0	0,9586	-310	204	241
4,0	0,9807	- 19	124	17
4,3	0,9829	- 11	113	13
4,6	0,9849	- 5	100	9
4,9	0,9866	0,3	88	7
5,2	0,9879	5	77	6
5,5	0,9889	9	66	6
5,8	0,9895	13	56	7
6,1	0,9898	16	48	8
6,4	0,9898	19	43	10
6,7	0,9895	21	42	11
7,0	0,9889	23	46	12
7,3	0,9880	26	52	13
7,6	0,9869	27	61	14
10,0	0,9717	38	143	20
20,0	0,8772	56	371	30

Table IV-2

$$\text{CRR de Cr}^{3+} \text{ avec Fe}^{2+} : \frac{1}{T_{1m}} - aT = W_x f(T) + c$$

obtenus par d'autres méthodes.

D (cm ⁻¹)	Auteurs
- D , D > 6	Lewiner et al (31)
4,2 ± 0,1	Ganapol'skii (40)
D = 4,0 ± 0,2	Moore et al (37)
3,75 ± 0,05	Anderson et Challis (48)
4,4 ± 0,3	Lewiner (communication privée)
4,0 ± 0,5	Notre résultat

Table IV - 3

La table IV - 4 indique r , c et W_x pour $D = 5,8$ K. D'après la définition de W_x dans (IV - 2), W_{xi}/W_x III 1 Fe Si pour le rubis III 2 Fe Si (ou III 3 Fe Si) est le rapport des concentrations en ions Fe^{2+} de l'échantillon III 2 Fe Si (ou III 3 Fe Si) et de l'échantillon III 1 Fe Si. Il devrait être une constante pour toutes les transitions. Les W_{xi}/W_x III 1 Fe Si sont donnés dans la table IV - 4. Leurs valeurs moyennes sont approximativement 1 - 2,4 - 4,5 pour chaque cristal. Elles sont voisines de celles 1 - 2 - 4, traduisant les teneurs en fer et en silicium dans les poudres de fabrication des rubis III 1 Fe Si, III 2 Fe Si, III 3 Fe Si (table II - 2) et pouvant être une indication sur le nombre d'ions Fe^{2+} présents dans les échantillons.

Les figures IV - 6 à IV - 9 présentent les résultats expérimentaux $\frac{1}{T_{lm}} - aT$ et les droites correspondantes calculées pour $D = 5,8$ K en fonction de $f(T)$ pour les différentes transitions de Cr^{3+} dans les trois rubis.

Transition	Echantillon	r	c(s ⁻¹)	W _x (s ⁻¹)	W _{xi} /W _x III1FeSi
1 - 3 champ faible	III 1 Fe Si	0,9948	6	113	1
	III 2 Fe Si	0,9937	19	304	2,7
	III 3 Fe Si	0,9936	25	469	4,1
1 - 2	III 1 Fe Si	0,9824	3	198	1
	III 2 Fe Si	0,9844	5	498	2,5
	III 3 Fe Si	0,9884	12	941	4,8
2 - 3 champ fort	III 1 Fe Si	0,9771	5	181	1
	III 2 Fe Si	0,9894	12	430	2,4
	III 3 Fe Si	0,9876	22	1067	5,9
3 - 4	III 1 Fe Si	0,9968	8	188	1
	III 2 Fe Si	0,9921	15	392	2,1
	III 3 Fe Si	0,9936	18	588	3,1

Table IV - 4

CRR de Cr³⁺ avec Fe²⁺ : $\frac{1}{T_{lm}} - aT = W_x f(T) + c$, D = 5,8 K

Transition 1_3 champ faible

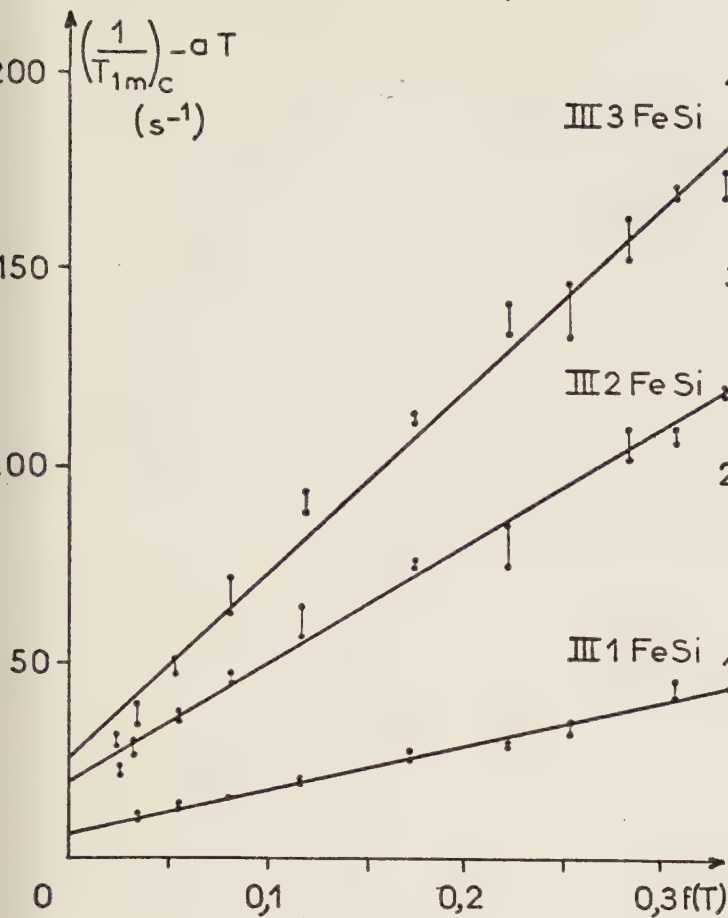


Figure IV_6

Transition 1_2

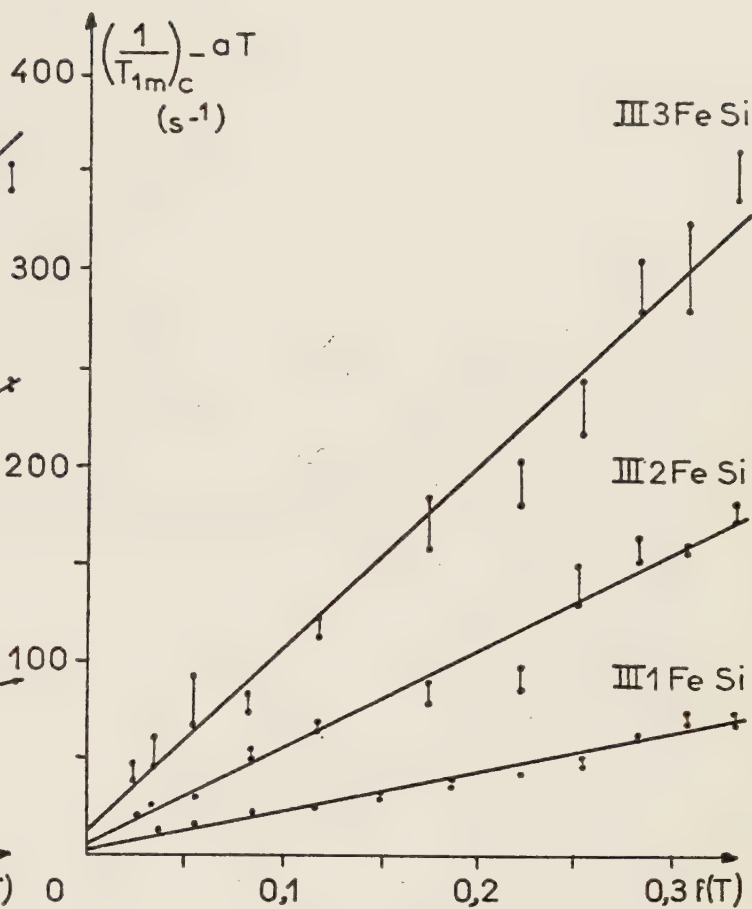


Figure IV_7

Transition 2_3 champ fort

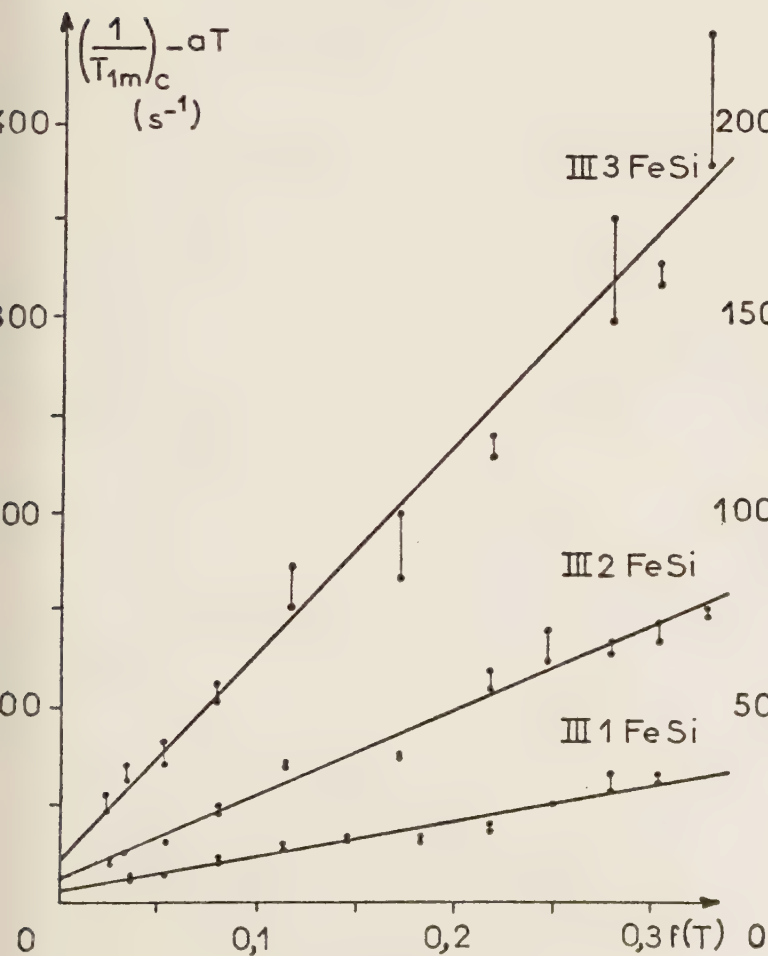


Figure IV_8

Transition 3_4

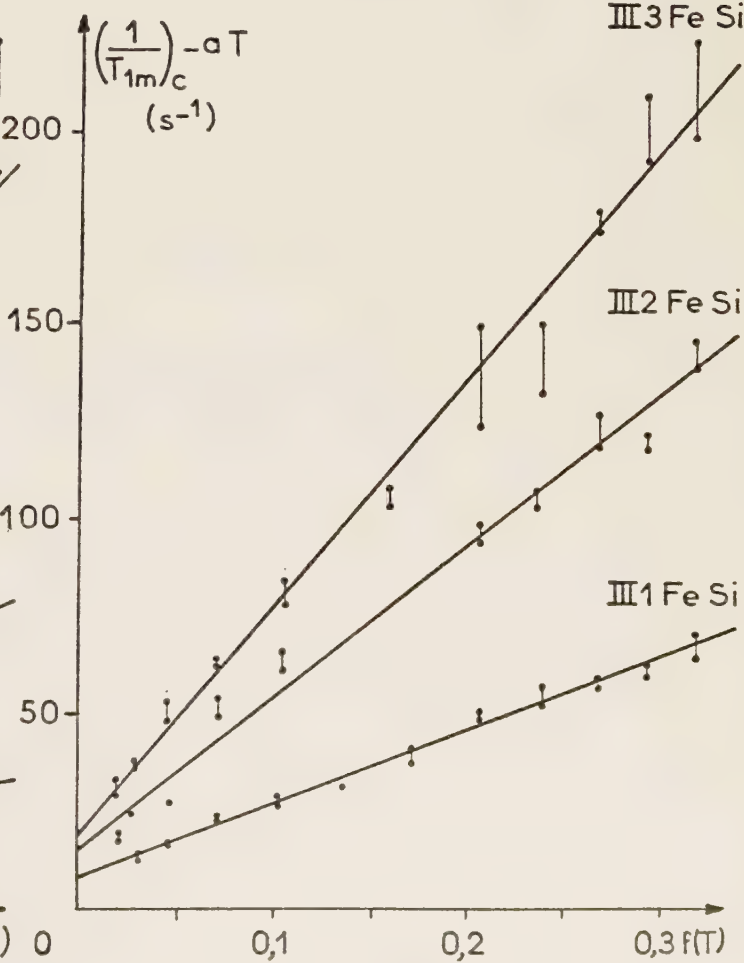


Figure IV_9

CHAPITRE IV - 2

DETERMINATION DE D POUR L'ION V^{3+}

I - DETERMINATION DE D EN NE TENANT PAS COMPTE DE LA CROSS RELAXATION NON RESONNANTE

Nous nous proposons d'appliquer directement, au cas de l'ion V^{3+} , la méthode utilisée pour la détermination de D de l'ion Fe^{2+} .

1 - Calcul de la fonction f(T)

Comme pour l'ion Fe^{2+} , la transition considérée de l'ion V^{3+} se produit à l'intérieur du doublet excité à la distance D du singulet fondamental (figure II - 26).

Les énergies des états fondamentaux de V^{3+} s'écrivent (en utilisant l'hamiltonien donné par l'équation (II - 3)) :

$$E_{1,m} = d + G + mA + g_+ ,$$

$$E_{-1,m} = d - G - mA + g_- ,$$

(IV - 9)

$$E_{0,m} = -2d - g_+ - g_- .$$

m étant la projection sur l'axe z du spin nucléaire,

$$\text{et } d = \frac{D}{3}, \quad G = g_{\parallel} \beta H \cos \chi, \quad g_{\pm} = \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \chi)^2}{2(D \pm g_{\parallel} \beta H \cos \chi)}.$$

Les contributions de B ont été exclues, bien que pour de petits angles, elles peuvent ne pas être négligeables devant les termes Zeeman non diagonaux, mais la correction sur η qu'elles introduisent dans $f(T)$ est petite, même lorsque χ est grand.

Posons :

$$\sigma = E_{1,m'} - E_{-1,m'} = G + m'A + \frac{1}{2} (g_+ - g_-), \quad (\text{IV} - 10)$$

où m' correspond à la transition de V^{3+} étudiée. Le système (IV - 9) devient :

$$\begin{aligned} E_{1,m} &= d + g + (m - m') A + \sigma, \\ E_{-1,m} &= d + g - (m - m') A - \sigma, \\ E_{0,m} &= -2(d + g). \end{aligned} \quad (\text{IV} - 11)$$

avec :

$$g = \frac{1}{2} (g_+ + g_-) = \eta/3.$$

La fonction $f(T)$ définie par la relation (IV - 5) s'écrit :

$$f(T) = \frac{1}{Z} \left[e^{-E_{1,m'}/kT} + e^{-E_{-1,m'}/kT} \right],$$

Z étant la fonction de partition de V^{3+} , (somme sur les vingt-quatre niveaux des états fondamentaux de V^{3+}).

En exprimant toutes les énergies en Kelvin, développons la fonction $f(T)$:

$$\begin{aligned} f(T) &= \frac{e^{-(d+g+\sigma)/T} + e^{-(d+g-\sigma)/T}}{e^{-(d+g+\sigma)/T} \left(\sum_m e^{-(m-m')A/T} \right) + e^{-(d+g-\sigma)/T} \left(\sum_m e^{(m-m')A/T} \right) + 8e^{2(d+g)/T}} \\ \text{ou} \\ f(T) &= \frac{e^{-\sigma/T} + e^{\sigma/T}}{e^{-\sigma/T} \left(\sum_m e^{-(m-m')A/T} \right) + e^{\sigma/T} \left(\sum_m e^{(m-m')A/T} \right) + 8e^{(D+\eta)/T}} \end{aligned} \quad (\text{IV} - 12)$$

avec :

$$\eta = \frac{3D(g_{\perp}\beta H \sin \chi)^2}{2[D^2 - (g_{\parallel}\beta H \cos \chi)^2]} \approx \frac{3}{2D} (g_{\perp}\beta H \sin \chi)^2, \quad (\text{IV} - 13)$$

$$2\sigma = 9,3 \text{ GHz} \approx 0,447 \text{ K (fréquence de résonance)},$$

$$g_{\parallel} \approx 1,92 \text{ et } g_{\perp} \approx 1,74 \quad [62],$$

$$A \approx 0,01 \text{ cm}^{-1} \approx 0,014 \text{ K} \quad [51][52].$$

Etant donnée la faible valeur de A , les deux sommations dans l'équation (IV - 12) sont chacune approximativement égales à 8, en particulier pour les raies hyperfines centrales. La fonction $f(T)$ est alors, au facteur 8 près, identique à l'expression équivalente pour l'ion Fe^{2+} (IV - 6). Elle s'écrit :

$$f(T) = \frac{2 \text{ ch } \frac{\sigma}{T}}{8 [2 \text{ ch } \frac{\sigma}{T} + \exp (D + \eta)/T]} \quad (\text{IV} - 14)$$

2 - Résultats expérimentaux : loi en température de T_{lm} dans les conditions de la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+}

Les variations de T_{lm} en fonction de la température sont étudiées aux minimums des courbes $T_{lm}(\chi)$ dus à la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} . Les orientations considérées, $\chi = \chi_c$ aux croisements des raies de Cr^{3+} et de V^{3+} , sont telles qu'elles ne correspondent pas à des processus de CRMS à l'intérieur du système de spins de Cr^{3+} . Elles sont choisies sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ tracées pour les transitions 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 sur les figures II - 28 à II - 31 du chapitre II - 3 (deuxième partie). Les valeurs de χ_c ainsi déterminées sont indiquées dans la table IV - 5.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les quatre rubis dopés au vanadium II 1* V, II 2* V, III 3* V et III 4* V (table II - 6) et les quatre transitions de Cr^{3+} , pour $\chi = \chi_c$, sont représentés sur les figures IV - 10 à IV - 25.

Pour les deux séries d'échantillons II et III, les valeurs de a (définies par (IV - 7)), sont respectivement calculées à partir des constantes

de temps $T_{lm} = T_{lK}$ déterminées pour $\chi = \chi_c$ sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ des rubis purs correspondants, Ve 110 et Ve 250 (figures I - 5 à I - 9). Elles sont données dans la table IV - 5. Les valeurs H_c du champ magnétique sont aussi indiquées.

Transition	χ_c (degré)	H_c (kG)	$a(K^{-1} s^{-1})$	
			Série II	Série III
1 - 3 champ fort	27	2,24	0,73	1,29
1 - 2	43 1/2	2,40	0,72	1,59
2 - 3 champ fort	59 1/2	3,70	1,03	1,38
3 - 4	68	3,64	1,06	1,49

Table IV - 5

3 - Détermination de D

Le programme de régression linéaire est utilisé pour tester l'équation (IV - 8) dans laquelle $f(T)$ est définie par les relations (IV - 13) et (IV - 14).

Les valeurs de $\bar{r}$, $\bar{c}$, $\sum_r$ et $\sum_c$ obtenues pour les seize séries de mesures, lorsque D varie de 2 à 20 K (table IV - 6) conduisent à :

$$D = 10,7 \pm 0,3 \text{ K ,}$$

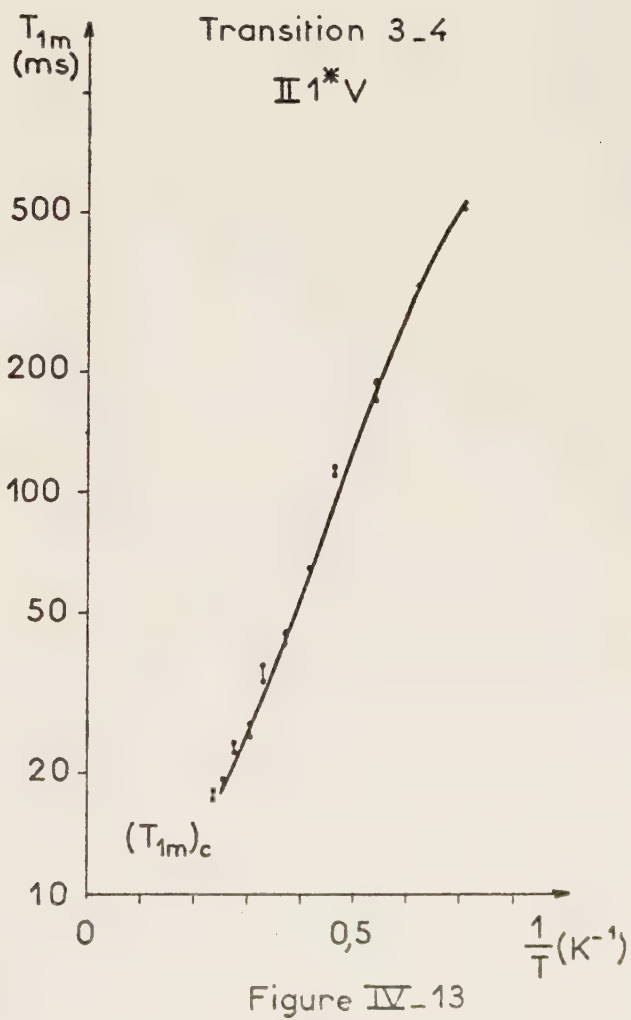
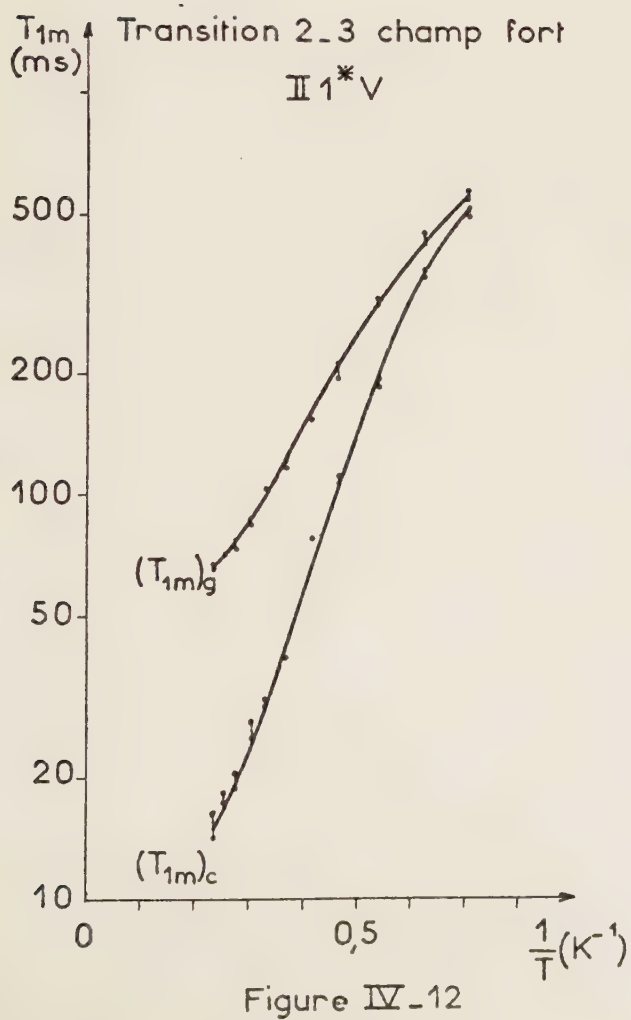
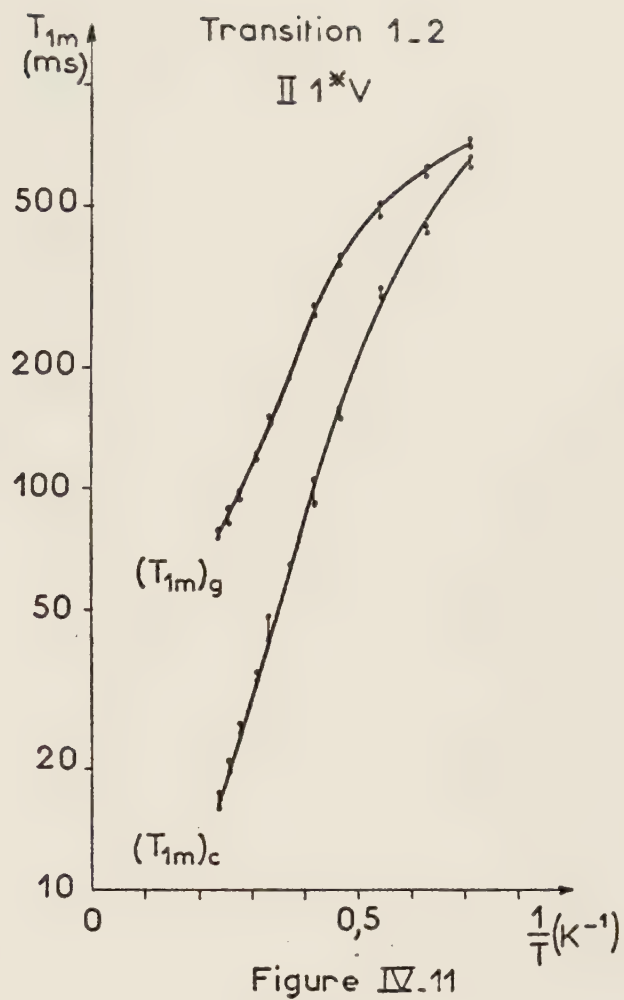
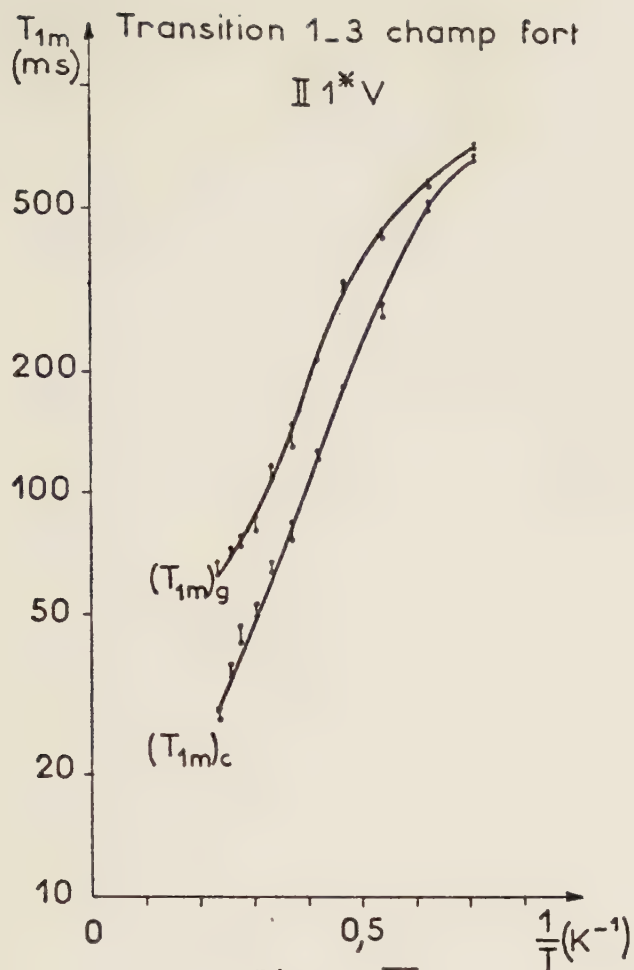
$$\text{soit : } D = 7,4 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}.$$

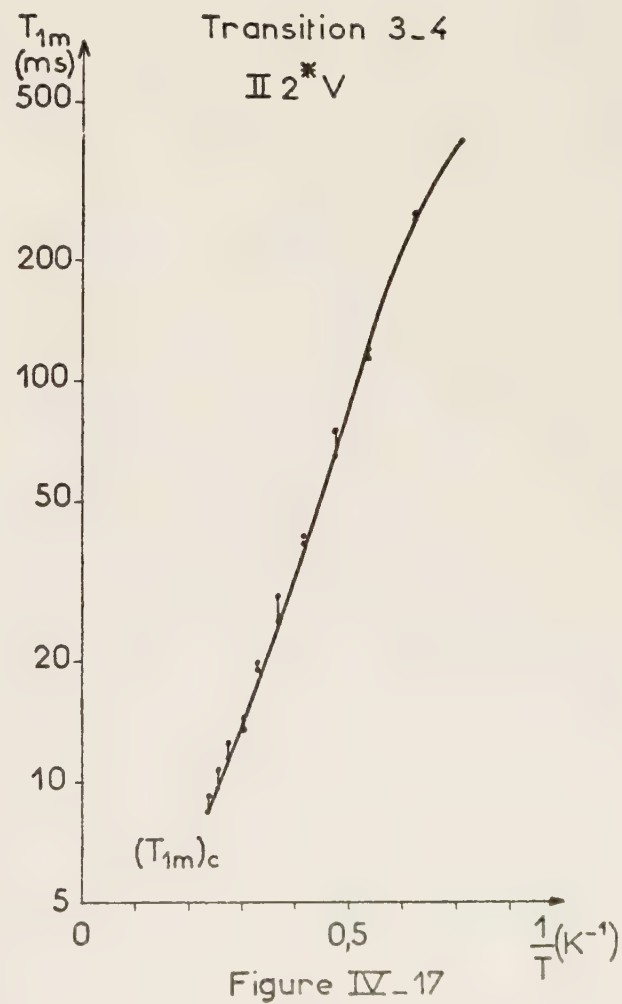
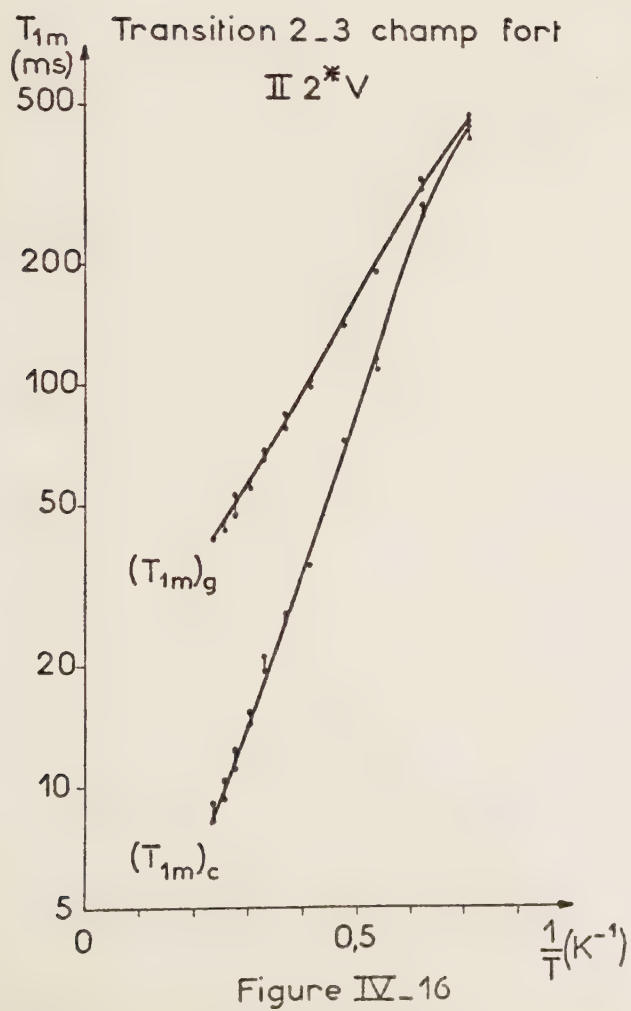
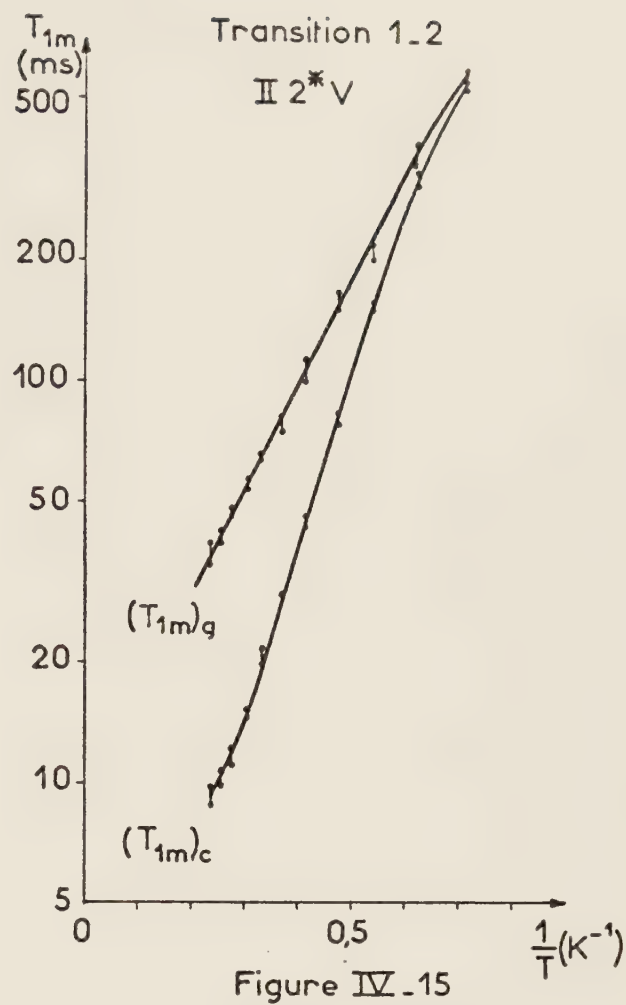
Cette valeur de D est inférieure à celle que nous attendions.

II - DETERMINATION DE D EN TENANT COMPTE DE LA CROSS RELAXATION NON RESONNANTE

1 - Etude théorique

Nous avons supposé qu'en dehors de la CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} l'ion





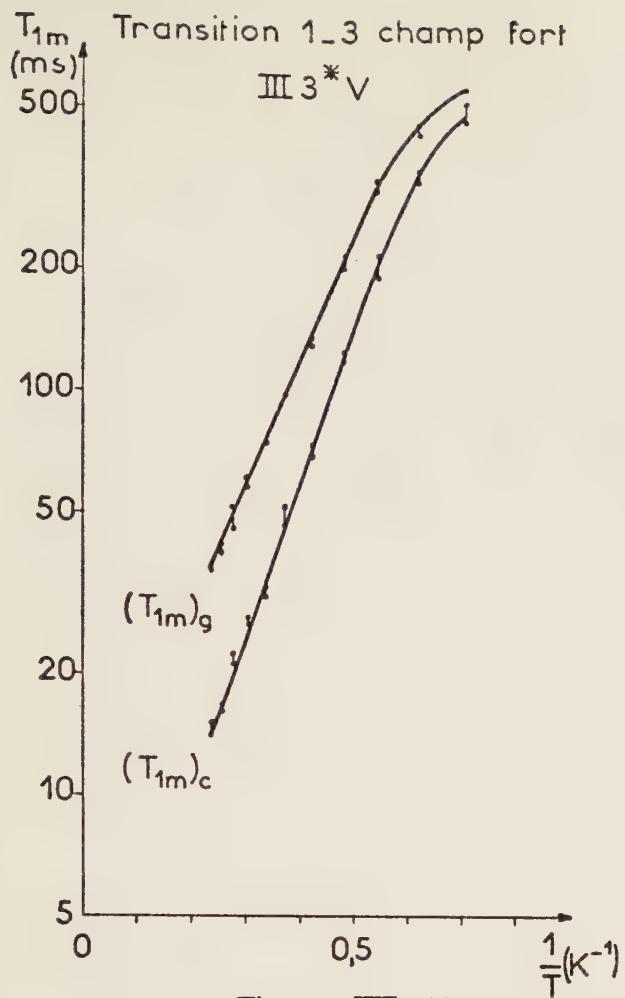


Figure IV_18

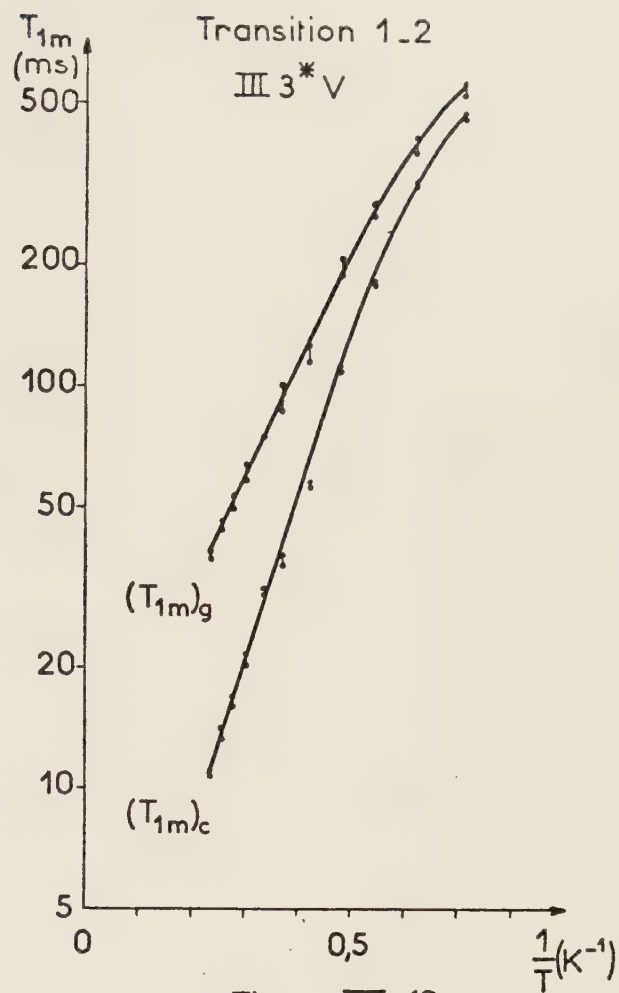


Figure IV_19

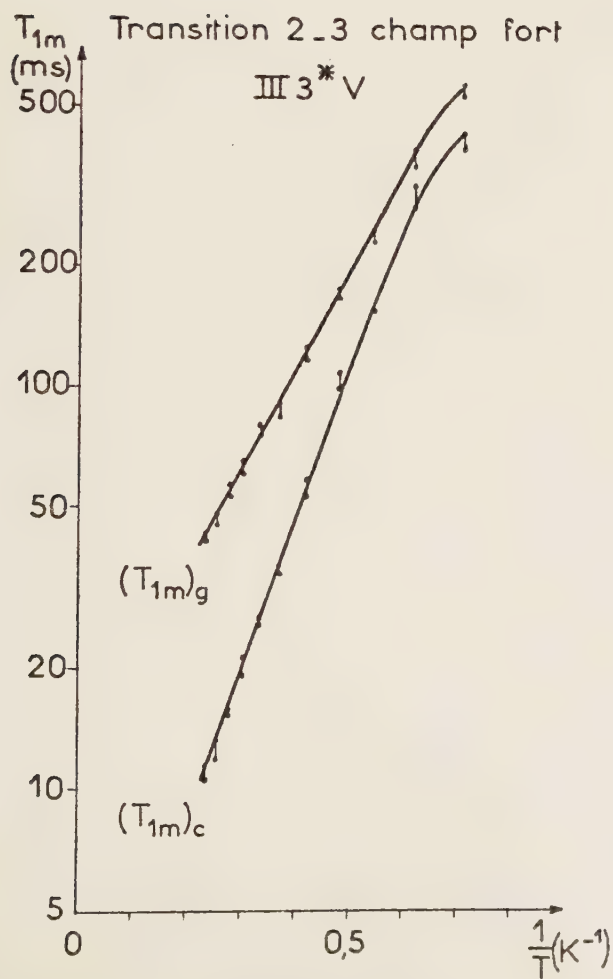


Figure IV_20

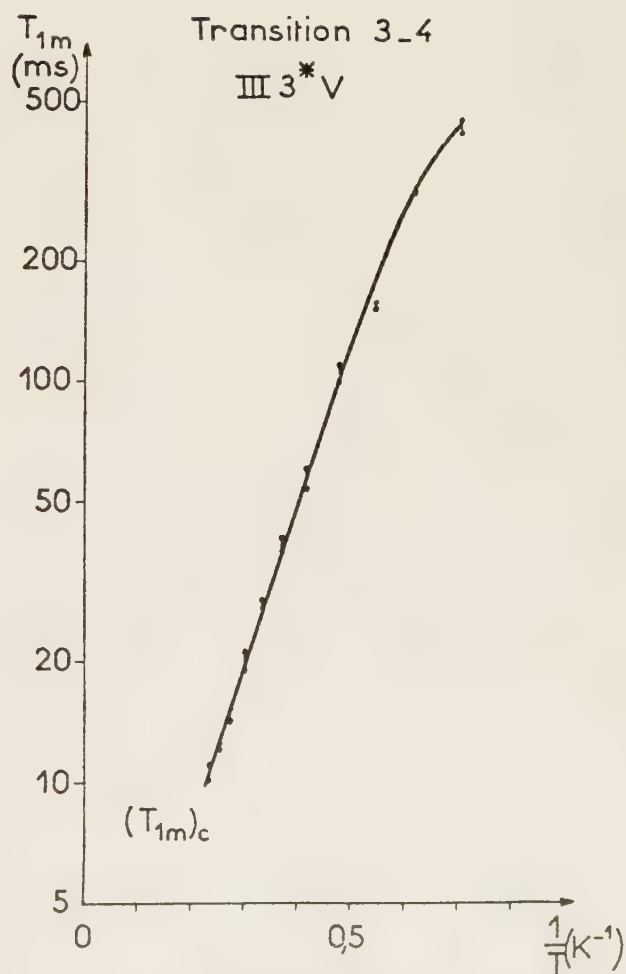


Figure IV_21

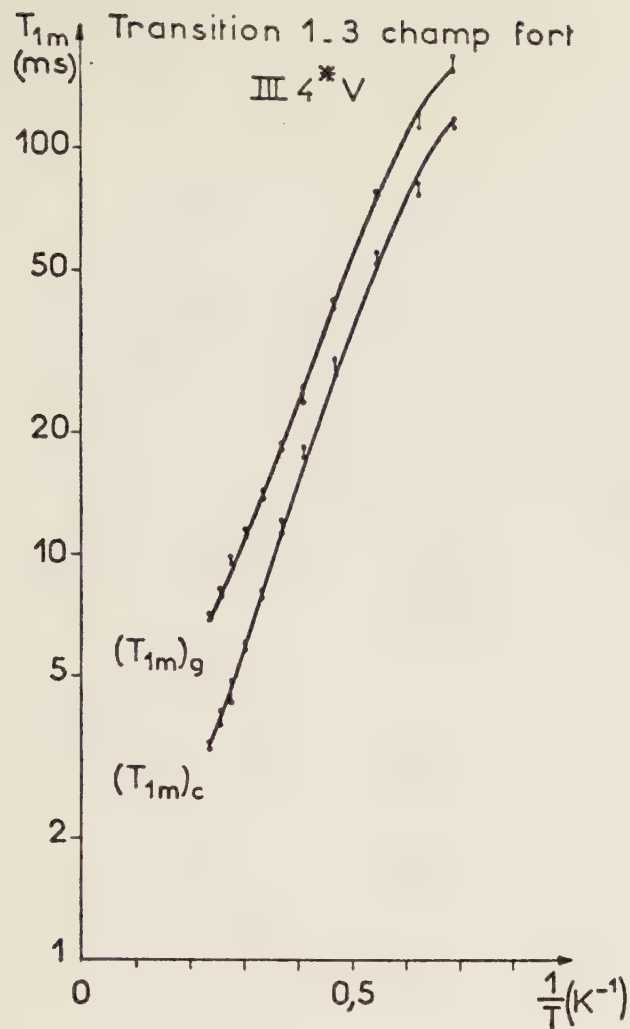


Figure IV.22

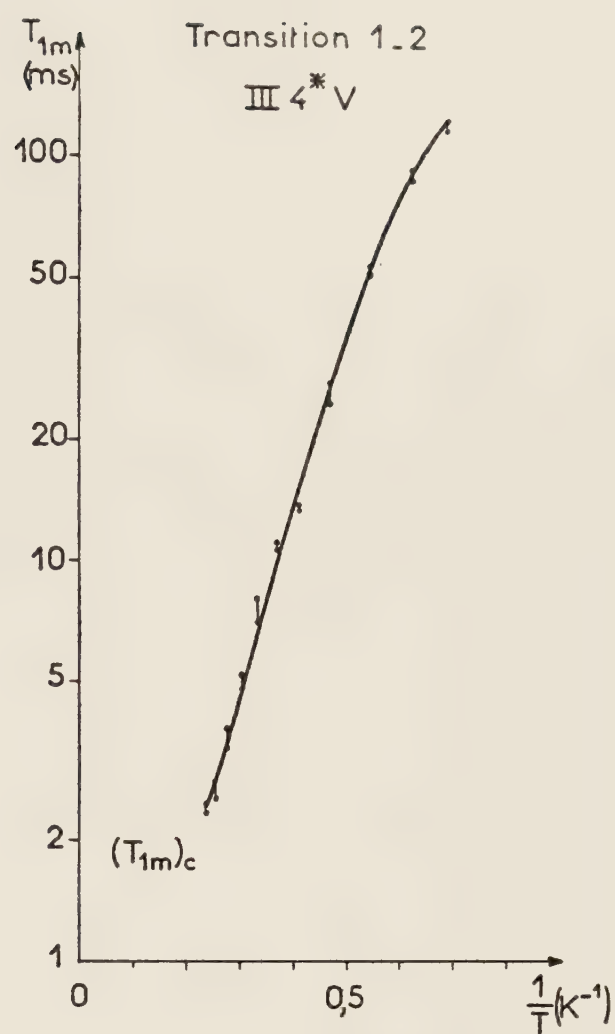


Figure IV.23

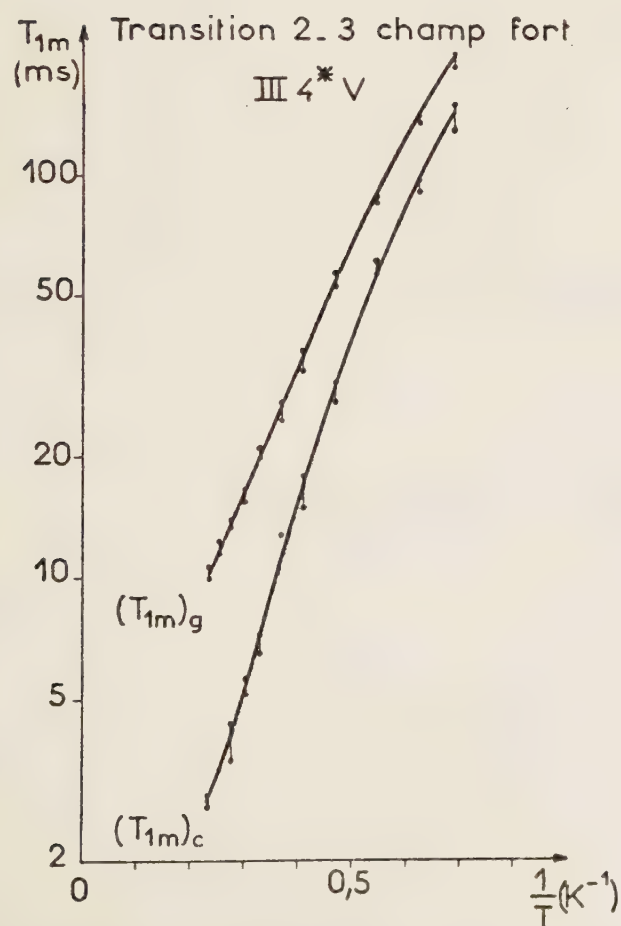


Figure IV.24

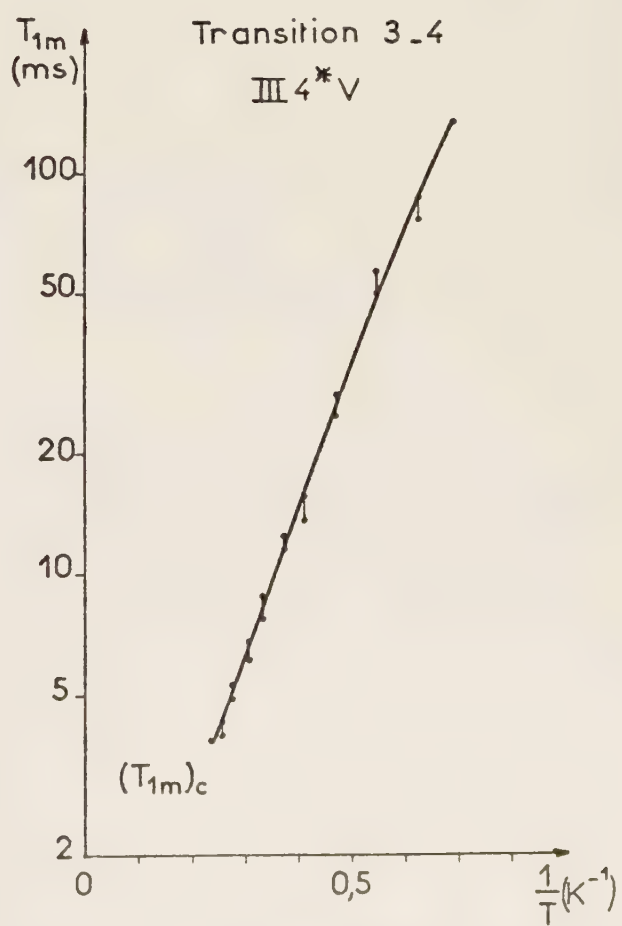


Figure IV.25

D(K)	$\bar{r}$	$\bar{c}$ (s ⁻¹)	$\Sigma_r \times 10^4$	Σ_c (s ⁻¹)
2,0	0,8884	-212,9	173	173,2
5,0	0,9498	- 42,3	130	34,7
8,0	0,9896	- 11,5	58	10,7
10,0	0,9970	- 1,9	20	4,4

10,4	0,9972	- 0,55	19	3,8
10,7	0,9971	0,48	21	3,5
11,0	0,9969	1,5	24	3,4

11,3	0,9965	2,4	28	3,5
11,6	0,9959	3,3	33	3,7
11,9	0,9952	4,1	38	4,1
12,2	0,9944	4,9	43	4,4
12,5	0,9935	5,7	48	4,8
12,8	0,9925	6,4	53	5,3
13,1	0,9914	7,1	58	5,7
14,0	0,9876	9,1	72	7,0
15,0	0,9826	11,1	87	8,4
20,0	0,9527	18,3	146	13,8

Table IV-6

CRR de Cr³⁺ avec V³⁺ : $\frac{1}{T_{lm}} - aT = W_x f(T) + c$ (16 séries de données)

Kramers Cr^{3+} relaxait avec le réseau en un temps T_{1K} . Mais dans le cas des échantillons étudiés la réduction générale de T_{1m} due à la CRN est très importante. Nous associons à ce processus un temps de relaxation T_{1g} . Donc le temps de relaxation mesuré, dans les conditions de CRR avec V^{3+} , est (96) (97) :

$$\left(\frac{1}{T_{1m\ c}}\right) = \frac{1}{T_{1K}} + \frac{1}{T_{1g}} + \frac{1}{T_{1x}} \quad , \quad (\text{IV} - 15)$$

en supposant qu'il n'y a pas de cross relaxation à l'intérieur du système de spins de Cr^{3+} lui-même.

En dehors de la résonance, pour un angle $\chi = \chi_g$ où la CRR avec une impureté et les processus de CRMS à l'intérieur du système de Cr^{3+} sont négligeables, le temps de relaxation mesuré est :

$$\left(\frac{1}{T_{1m\ g}}\right) = \frac{1}{T_{1K}} + \frac{1}{T_{1g}} \quad . \quad (\text{IV} - 16)$$

Il en résulte :

$$\frac{1}{T_{1x}} = \left(\frac{1}{T_{1m\ c}}\right) - \left(\frac{1}{T_{1m\ g}}\right) \quad , \quad (\text{IV} - 17)$$

et en tenant compte de l'équation (IV - 8) :

$$\left(\frac{1}{T_{1m\ c}}\right) - \left(\frac{1}{T_{1m\ g}}\right) = W_x \cdot f(T) + c \quad \text{où } c = 0 \quad . \quad (\text{IV} - 18)$$

Comme précédemment, D est déterminé comme étant la valeur qui satisfait au mieux l'équation (IV - 18) pour toutes les transitions et tous les échantillons. $f(T)$ est définie par l'expression (IV - 14).

2 - Résultats expérimentaux : loi en température de $(T_{1m\ g})$

La dépendance en température est mesurée pour les angles $\chi = \chi_g$ et les échantillons donnés dans la table IV - 7. Les valeurs de χ_g sont choisies sur les figures II - 28 à II - 30 en dehors des régions de CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} et de CRMS. Elles sont indiquées dans la table IV - 7.

Transition	χ_g (degré)	Echantillons
1 - 3 champ fort	0	II 2*V - III 3*V - III 4*V
1 - 2	30	II 1*V - II 2*V - III 3*V
2 - 3 champ fort	50	II 1*V - II 2*V - III 3*V - III 4*V

Table IV - 7

Toutes les transitions et tous les rubis étudiés précédemment lorsque les effets dus à la CRN n'étaient pas inclus dans l'analyse ne sont pas considérés ici. La transition 3 - 4 n'est pas utilisée : les minimums de T_{lm} dus à la CRR avec V^{3+} n'étant pas très marqués. Pour la transition 1 - 2, dans le cristal III 4*V, il n'a pas été possible de faire des mesures exactes de $(T_{lm})_g$ car, à $\chi = 30^\circ$, la raie de RPE 1 - 2 est très large et son intensité trop faible. Dans le cas de la transition 1 - 3 champ fort, pour l'échantillon II 1*V, une diminution de T_{lm} pour $\chi = 0^\circ$ (figure II - 28) montre que pour ce rubis, cet angle n'est pas un bon choix pour χ_g (un processus supplémentaire peut ajouter son effet à celui de la CRN).

Les courbes représentant T_{lm} en fonction de $1/T$, lorsque $\chi = \chi_g$, pour les transitions et les échantillons étudiés, sont tracées sur les figures précédentes IV - 10 à IV - 24.

3 - Détermination de D

Comme précédemment, nous donnons dans la table IV - 8 les valeurs de $\bar{r}$, $\bar{c}$, $\sum_r$ et $\sum_c$ calculées pour chaque D variant entre 2 et 20 K. Nous en déduisons :

$$D = 12,0 \pm 0,7 \text{ K},$$

$$\text{soit : } D = 8,3 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette valeur de D est en accord avec celle trouvée par la plupart des auteurs (table IV - 9).

D(K)	$\bar{r}$	$\bar{c}$ (s ⁻¹)	$\Sigma_r \times 10^4$	Σ_c (s ⁻¹)
2,0	0,8664	-140,1	180	95,8
5,0	0,9341	- 29,8	142	21,4
8,0	0,9821	- 10,1	73	7,9
10,0	0,9942	- 4,0	32	3,8
10,4	0,9952	- 3,0	25	3,2
10,7	0,9958	- 2,4	21	2,8
11,0	0,9961	- 1,7	18,6	2,4
11,3	0,99626	- 1,1	17,7	2,1
11,6	0,99625	- 0,6	18,6	1,7
11,8	0,99615	- 0,19	20	1,6
11,9	0,9961	- 0,01	21	1,5
12,0	0,9960	0,17	22	1,4
12,1	0,9959	0,3	23	1,33
12,2	0,9958	0,5	24	1,27
12,5	0,9954	1,0	28	1,15
12,8	0,9948	1,5	32	1,13
13,1	0,9941	2,0	37	1,19
14,0	0,9916	3,2	50	1,7
15,0	0,9879	4,5	64	2,4
20,0	0,9626	9,2	121	5,6

Table IV-8

$$\text{CRR de Cr}^{3+} \text{ avec V}^{3+} : \left(\frac{1}{T_{lm}} \right)_c - \left(\frac{1}{T_{lm}} \right)_g = W_x f(T) + c$$

(10 séries de données)

D (cm^{-1})	Auteurs
7,0 $\pm$ 0,3	Zverev et Prokhorov (51)
7,85 $\pm$ 0,4	Foner et Low (53)
7,85	Zverev et al (3)
8,3 $\pm$ 0,2	Brumage et al (63)
8,3 $\pm$ 0,05	Sakatsume et Tsujikawa (60)
8,29 $\pm$ 0,02	Sauzade et al (55)
8,27 $\pm$ 0,01	Vinogradov et al (54)
8,26 $\pm$ 0,01	
8,25 $\pm$ 0,02	Joyce et Richards (62)
8,06 $\pm$ 0,15	Arnold et al (65)
7,85	Ganapol'skii (67)
8,16	Rahman et Runciman (71)
8,27	Kinder (70)
8,29 $\pm$ 0,02 exp.	Pontnau et Adde (56)
8,25 th.	
8,2957 $\pm$ 0,016	Pontnau et Adde (57)
8,3 $\pm$ 0,5	Notre résultat

Table IV - 9

La table IV - 10 indique la valeur de r , c , W_x et $W_{xi}/W_{x \text{ II } 2^*V}$ pour chacune des dix séries de mesures, lorsque $D = 12 \text{ K}$. Comme pour l'ion Fe^{2+} , le rapport $W_{xi}/W_{x \text{ II } 2^*V}$ est constant pour les différentes transitions de Cr^{3+} et un échantillon donné.

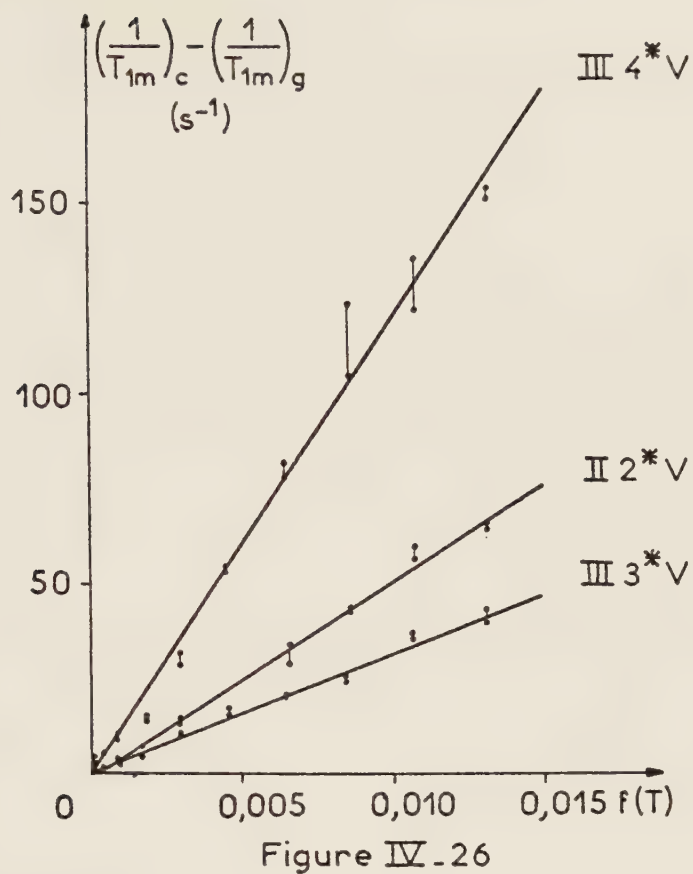
Les figures IV - 26 à IV - 28 représentent les variations de

Transition	Echantillon	r	c(s ⁻¹)	W _x × 10 ⁻³ (s ⁻¹)	W _{xi} /W _{xII 2*} V
1 - 3 champ fort	II 2* V	0,9954	- 1,88	5,31	1
	III 3* V	0,9949	0,84	3,22	0,6
	III 4* V	0,9957	- 0,17	12,33	2,3
1 - 2	II 1* V	0,9992	0,01	3,56	0,5
	II 2* V	0,9935	1,24	6,76	1
	III 3* V	0,9980	0,13	4,96	0,7
2 - 3 champ fort	II 1* V	0,9916	1,44	4,06	0,6
	II 2* V	0,9970	2,01	7,30	1
	III 3* V	0,9983	0,77	5,33	0,7
	III 4* V	0,9965	- 2,71	20,84	2,8

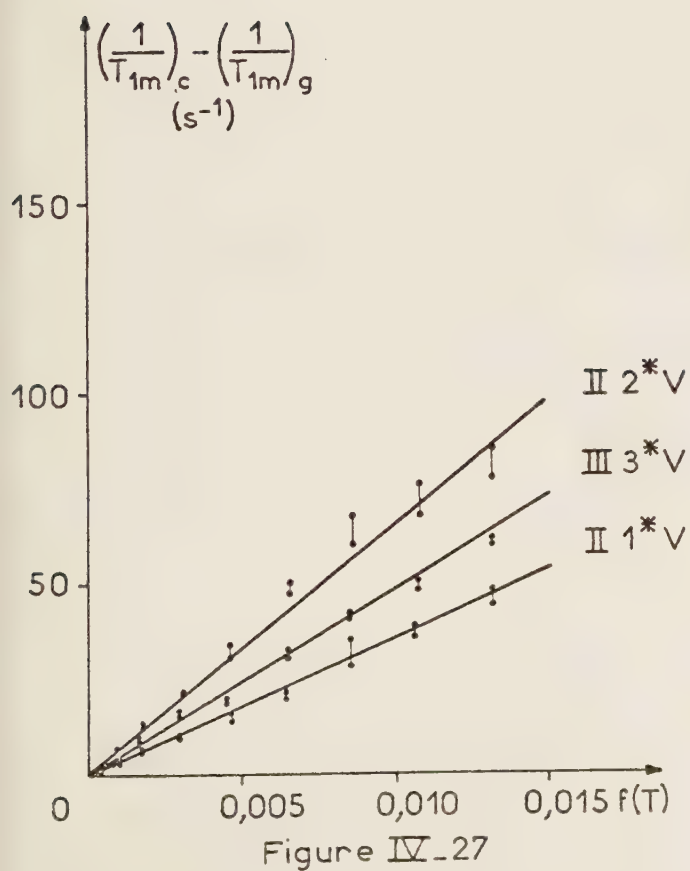
Table IV - 10

CRR de Cr³⁺ avec V³⁺ : $\left(\frac{1}{T_{lm\ c}}\right) - \left(\frac{1}{T_{lm\ g}}\right) = W_x f(T) + c$, D = 12 K (10 séries données)

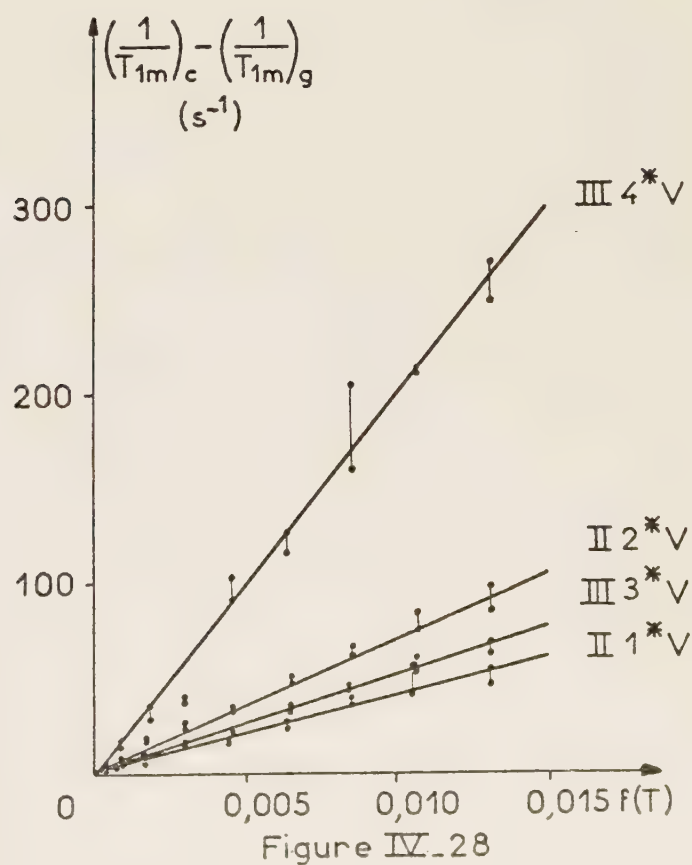
Transition 1_3 champ fort



Transition 1_2



Transition 2_3 champ fort



$\left(\frac{1}{T_{lm\ c}}\right) - \left(\frac{1}{T_{lm\ g}}\right)$ (points expérimentaux et droites calculées) en fonction de $f(T)$
pour $D = 12\ K$.

Remarque

Afin de comparer l'effet de l'introduction dans les calculs de la réduction générale de T_{lm} sur la valeur de D , nous reprenons l'équation (IV - 8) faisant intervenir aT au lieu de $\left(\frac{1}{T_{lm\ g}}\right)$ pour seulement les dix séries de mesures correspondant aux transitions et échantillons indiqués dans la table IV - 7.

Les valeurs de $\bar{r}$, $\bar{c}$, $\sum_r$ et $\sum_c$ ainsi déterminées (table IV - 11) conduisent à $D = 11,0 \pm 0,3\ K$ ($\approx 7,6 \pm 0,2\ cm^{-1}$) qui est très voisine de celle obtenue avec la même équation, en prenant les seize séries de données.

La comparaison des tables IV - 8 et IV - 11 montre que si nous tenons compte des effets de la CRN, la valeur de $\bar{c}$ (pour D correspondant au meilleur accord dans chacun des deux cas) est plus faible que celle calculée en utilisant l'équation (IV - 8) faisant intervenir aT au lieu de $\left(\frac{1}{T_{lm\ g}}\right)$:

$$\bar{c} = 0,17\ s^{-1} \quad \text{pour } D = 12,0\ K \quad (\text{table IV - 8}) ,$$

$$\bar{c} = 0,50\ s^{-1} \quad \text{pour } D = 11,0\ K \quad (\text{table IV - 11}).$$

Mais la valeur de $\bar{r}$ est plus faible pour $D = 12\ K$ ($\bar{r} = 0,9960$ au lieu de $\bar{r} = 0,9975$ pour $D = 11\ K$). Or, ce résultat pourrait être attendu puisqu'une nouvelle série de points expérimentaux est ajoutée si la réduction générale de T_{lm} est prise en considération. Ceci explique aussi que l'erreur sur D est supérieure quand T_{lg} intervient dans les calculs.

D(K)	$\bar{r}$	$\bar{c} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\Sigma_r \times 10^4$	$\Sigma_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$
2,0	0,8819	-250,6	151	197,7
5,0	0,9455	- 48,0	121	38,4
8,0	0,9881	- 13,8	59	12,1
10,0	0,9970	- 3,3	21	4,5
10,4	0,9974	- 1,7	17	3,6

10,7	0,9976	- 0,6	15	3,0
11,0	0,9975	0,5	16	2,7
11,3	0,9973	1,5	19	2,6

11,6	0,9969	2,3	22	2,9
11,9	0,9963	3,4	27	3,0
12,2	0,9957	4,3	31	3,4
12,5	0,9949	5,0	35	3,8
12,8	0,9940	6,0	40	4,3
13,1	0,9931	6,8	44	4,8
14,0	0,9896	9,9	57	6,3
15,0	0,9851	11,1	70	7,8
20,0	0,9565	19,0	124	13,8

Table IV-11

CRR de Cr^{3+} avec V^{3+} : $\left(\frac{1}{T_{lm}}\right)_c - aT = W_x f(T) + c$ (10 séries de données)

CHAPITRE IV - 3

ETUDES COMPLEMENTAIRES POUR L'ION Fe^{2+}

I - INTERVENTION DE LA CROSS RELAXATION NON RESONNANTE DANS LES RESULTATS

OBTENUS POUR LA CRR DE Cr^{3+} AVEC Fe^{2+}

Une diminution de T_{1m} dans le cas des rubis dopés au fer et au silicium par rapport à celui du rubis pur correspondant est aussi observée pour toutes les orientations. Comme pour l'ion V^{3+} , nous allons introduire l'effet de la CRN dans les calculs pour la détermination de la valeur de D de l'ion Fe^{2+} .

1 - Résultats expérimentaux : loi en température de $(T_{1m})_g$

La variation de T_{1m} en fonction de la température T est mesurée en des orientations pour lesquelles les effets de CRR et de CRMS sont négligeables. Des résultats sont donnés sur les figures IV - 29 à IV - 31 pour les transitions 1 - 2 ($\chi = 43^\circ$), 2 - 3 champ fort ($\chi = 23^\circ$) et 3 - 4 ($\chi = 70^\circ$). Ils montrent que la loi de variation de $(T_{1m})_g$ est celle en T^{-1} du processus direct. En dehors des régions de CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} , nous

pouvons poser :

$$\left(\frac{1}{T_{lm\ g}}\right) = a^* T \quad (IV - 19)$$

La constante a^* est alors déterminée à 4,2 K à partir des valeurs $(T_{lm\ g})$ lues sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ (figures II - 15 à II - 18) en des points χ_g immédiatement hors de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} du côté abrupt du minimum. Les angles χ_g choisis et les valeurs de a^* obtenues pour chacun des échantillons et les quatre transitions sont donnés dans la table IV - 12.

Transition	χ_g (degré)	$a^* (K^{-1} s^{-1})$		
		III 1 Fe Si	III 2 Fe Si	III 3 Fe Si
1 - 3 champ faible	23	1,70	2,94	3,90
1 - 2	59	1,91	3,84	7,68
2 - 3 champ fort	69	1,97	3,78	7,01
3 - 4	75	2,64	4,04	5,95

Table IV - 12

2 - Détermination de D

L'équation (IV - 18), compte tenu de (IV - 19), s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{1}{T_{lm\ c}}\right) - a^* T = W_x f(T) + c \quad \text{où } c = 0 \quad (IV - 20)$$

Le programme de régression linéaire appliqué à l'équation (IV - 20), pour les mêmes valeurs de D et de $f(T)$ que celles utilisées dans le chapitre IV - 1, conduit aux valeurs de $\bar{r}$, $\bar{c}$, $\sum_r$ et $\sum_c$ groupées dans la table IV - 13 et à celle de D :

$$D = 5,8 \pm 0,7 \text{ K},$$

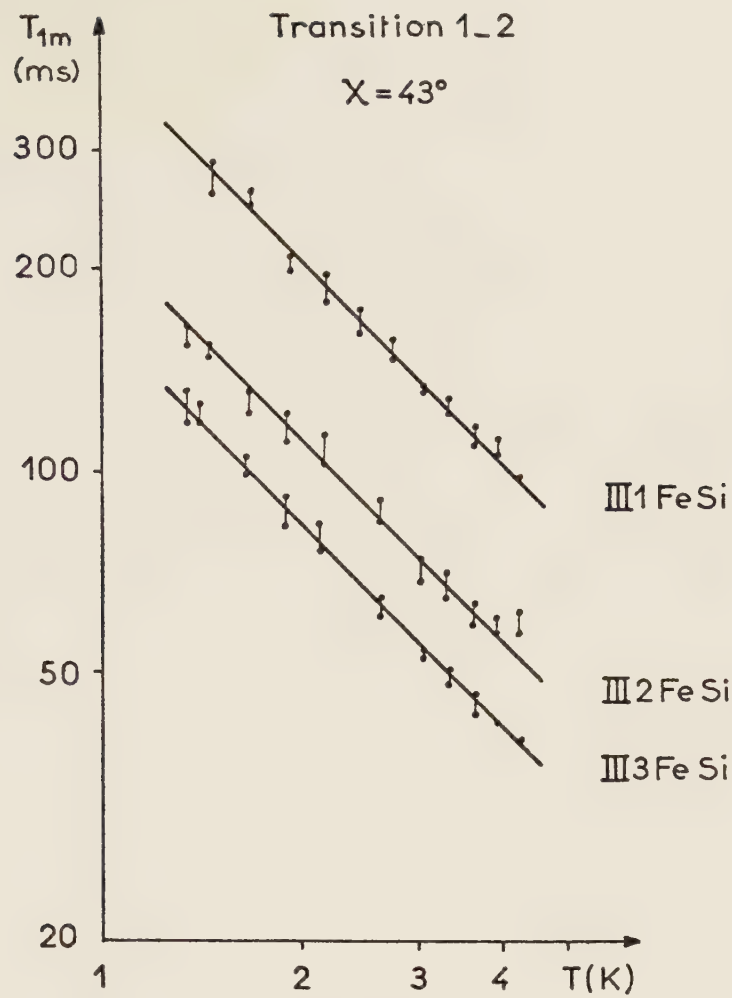


Figure IV.29

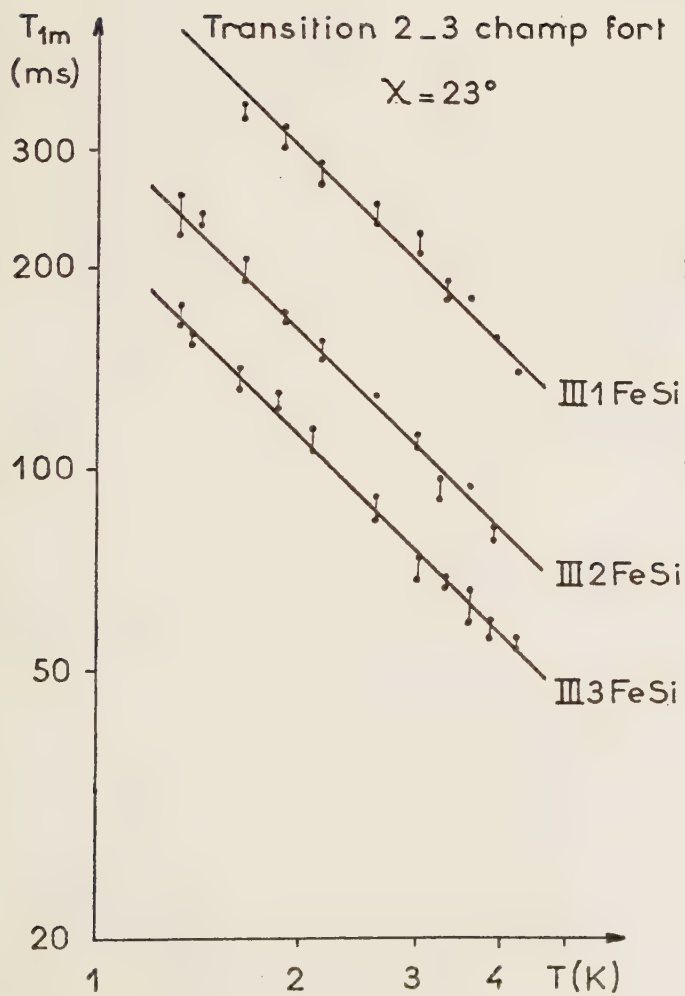


Figure IV.30

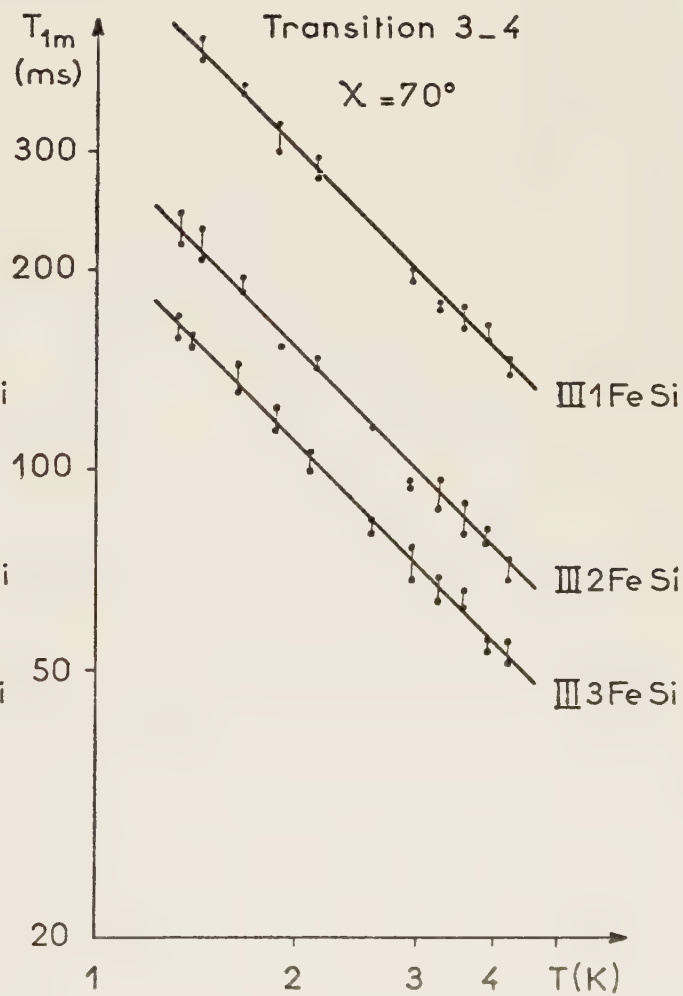


Figure IV.31

D(K)	$\bar{r}$	$\bar{c}$ (s ⁻¹)	$\Sigma_r \times 10^4$	Σ_c (s ⁻¹)
1,0	0,9581	-297,6	210	229,1
4,0	0,9800	- 20,0	128	17,4
4,3	0,9822	- 13,0	115	13,3
4,6	0,9841	- 7,0	103	10,1

4,9	0,9858	- 1,9	90	7,7
5,2	0,9871	2,5	78	6,2
5,5	0,9880	6,3	67	5,7
5,8	0,9886	9,7	57	6,0
6,1	0,98888	12,7	49	6,8
6,4	0,98885	15,4	44,8	7,8
6,7	0,9885	17,8	44,9	8,8

7,0	0,9879	19,9	49	9,8
7,3	0,9870	21,9	57	10,8
7,6	0,9859	23,7	66	11,7
10,0	0,9705	33,8	153	17,2
20,0	0,8757	50,9	391	26,6

Table IV-13

$$\text{CRR de Cr}^{3+} \text{ avec Fe}^{2+} : \left(\frac{1}{T_{lm}}\right)_c - a^* T = W_x f(T) + c$$

soit : $D = 4,0 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

C'est le résultat qui avait été trouvé, table IV - 2, sans tenir compte de la CRN.

Les valeurs de r , c , W_x et W_{xi}/W_x III 1 Fe Si pour chacune des transitions de Cr^{3+} et les trois échantillons sont indiquées pour $D = 5,8 \text{ K}$ dans la table IV - 14. Elles sont sensiblement équivalentes à celles de la table IV - 4 obtenues sans introduction de la réduction générale.

Les douze graphes $\left(\frac{1}{T_{lm} c}\right) - a^* T$ en fonction de $f(T)$ sont à nouveau tracés pour $D = 5,8 \text{ K}$ (figures IV - 32 à IV - 35).

Les courbes $(T_{lm})_c$ en fonction de $\frac{1}{T}$ données sur les figures IV - 2 à IV - 5 sont celles calculées à partir de l'équation (IV - 20) pour $D = 5,8 \text{ K}$ et les valeurs de c correspondantes.

Conclusion

La réduction générale de T_{lm} due à la CRN a une grande importance pour V^{3+} , mais elle n'affecte pas la valeur trouvée pour D , dans le cas de Fe^{2+} . Ce résultat peut être dû à la différence entre les concentrations de ces deux ions dans les échantillons étudiés. Pour V^{3+} elles varient de 70 à 370×10^{-6} ion V^{3+} /ion Al^{3+} , alors que les rubis dopés au fer et au silicium ne contiennent que quelques 10^{-6} ion Fe^{2+} /ion Al^{3+} .

II - CROSS RELAXATION RESONNANTE DE Fe^{3+} AVEC Fe^{2+} DANS L'ALUMINE DOPEE AU FER

Les échantillons d'alumine dopée au fer contiennent toujours quelques ions Fe^{2+} dans le réseau. Aussi est-il difficile de faire la différence entre T_{lg} et T_{lK} pour l'ion Fe^{3+} . Nous écrivons T'_{lm} , T'_{lK} et T'_{lx} pour signaler que l'ion de référence est Fe^{3+} . De ce fait la CRN est incluse dans l'analyse des temps de relaxation. La grandeur $\frac{1}{T'_{lx}}$ sera donnée expérimentalement à partir de l'équation (IV - 17) par la différence entre les inverses du temps

Transition	Echantillon	r	c(s ⁻¹)	W _x (s ⁻¹)	W _{xi} /W _x III ₁ FeSi
1 - 3 champ faible	III 1 Fe Si	0,9943	5,7	107	1
	III 2 Fe Si	0,9930	16,9	287	2,7
	III 3 Fe Si	0,9925	22,0	443	4,2
1 - 2	III 1 Fe Si	0,9819	2,4	196	1
	III 2 Fe Si	0,9833	2,9	478	2,5
	III 3 Fe Si	0,9875	5,5	887	4,5
2 - 3 champ fort	III 1 Fe Si	0,9759	4,7	177	1
	III 2 Fe Si	0,9880	9,7	409	2,3
	III 3 Fe Si	0,9867	16,1	1017	5,8
3 - 4	III 1 Fe Si	0,9961	6,1	176	1
	III 2 Fe Si	0,9910	11,5	367	2,1
	III 3 Fe Si	0,9930	13,1	545	3,1

Table IV - 14

CRR de Cr³⁺ avec Fe²⁺ : $\left(\frac{1}{T_{lm\ c}}\right) - a^* T = W_x f(T) + c$, D = 5,8 K

de relaxation mesuré à χ_c et de celui mesuré juste en dehors du minimum de CRR de Fe^{3+} avec Fe^{2+} , c'est-à-dire à χ_g . Soit $\frac{1}{T'_{lx}} = \left(\frac{1}{T'_{lm\ c}}\right) - \left(\frac{1}{T'_{lm\ g}}\right)$.

1 - Résultats expérimentaux : loi en température de $(T'_{lm\ c})$ et de $(T'_{lm\ g})$

Les dépendances en température de T'_{lm} sont déterminées aux orientations χ_c et χ_g indiquées dans la table IV - 15 pour les différentes transitions de Fe^{3+} dans les deux échantillons d'alumine dopée au fer, 1 et 2, déjà étudiés au chapitre II - 2 (deuxième partie). Dans cette même table la valeur du champ magnétique à la résonance, $H = H_c$, est aussi donnée.

Transition (Fe^{3+})	χ_c (degré)	H_c (kG)	χ_g (degré)
$(1 - 3)_1$	2	0,98	8
$(1 - 2)_a$	51	1,55	46
$(1 - 2)_b$	52	1,59	—
$(2 - 3)_{2a}$	61	2,02	58
$(2 - 3)_{2b}$	63	2,15	—
$(3 - 4)_{1a}$	71	3,00	90
$(3 - 4)_{1b}$	72	3,16	—

Table IV - 15

Les constantes de temps $(T'_{lm\ g})$ ont été déterminées seulement pour les raies d'indice a. Les courbes $(T'_{lm\ c})$ et $(T'_{lm\ g})$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sont tracées sur les figures IV - 36 à IV - 39.

2 - Détermination de D

Pour les quatorze séries de données expérimentales, la table IV - 16

Transition 1_3 champ faible

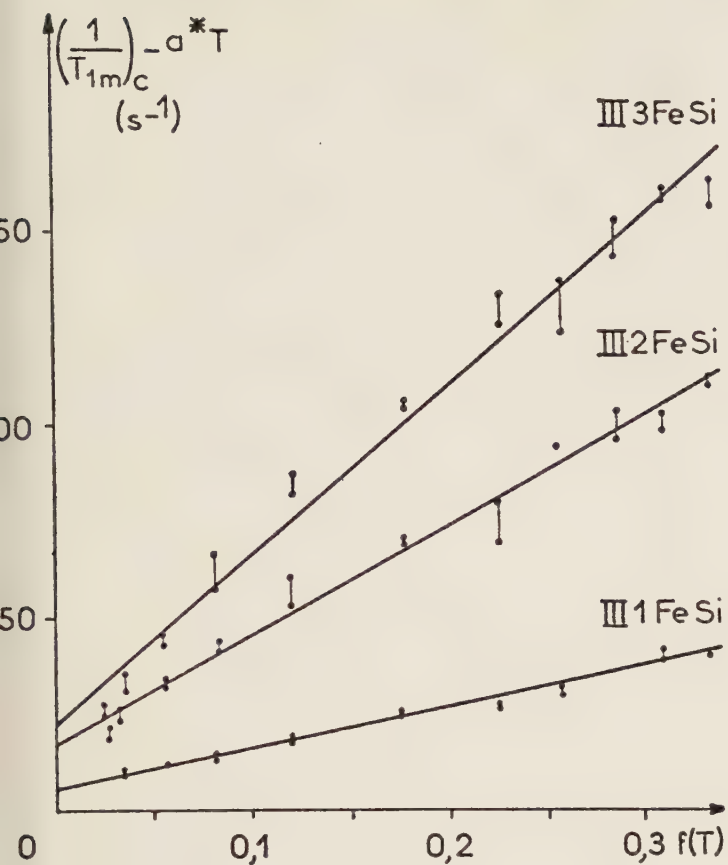


Figure IV-32

Transition 1_2

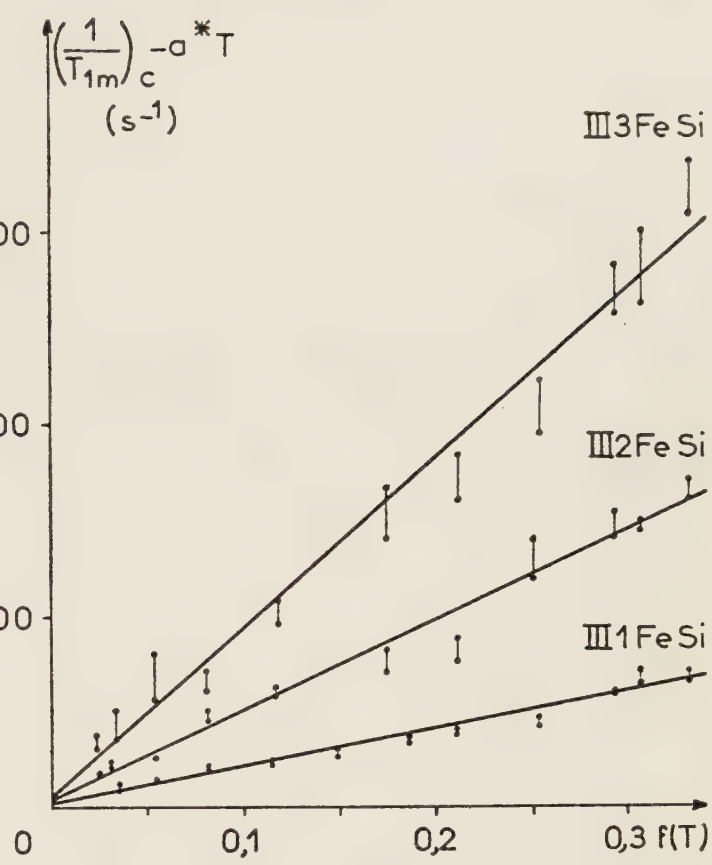


Figure IV-33

Transition 2_3 champ fort

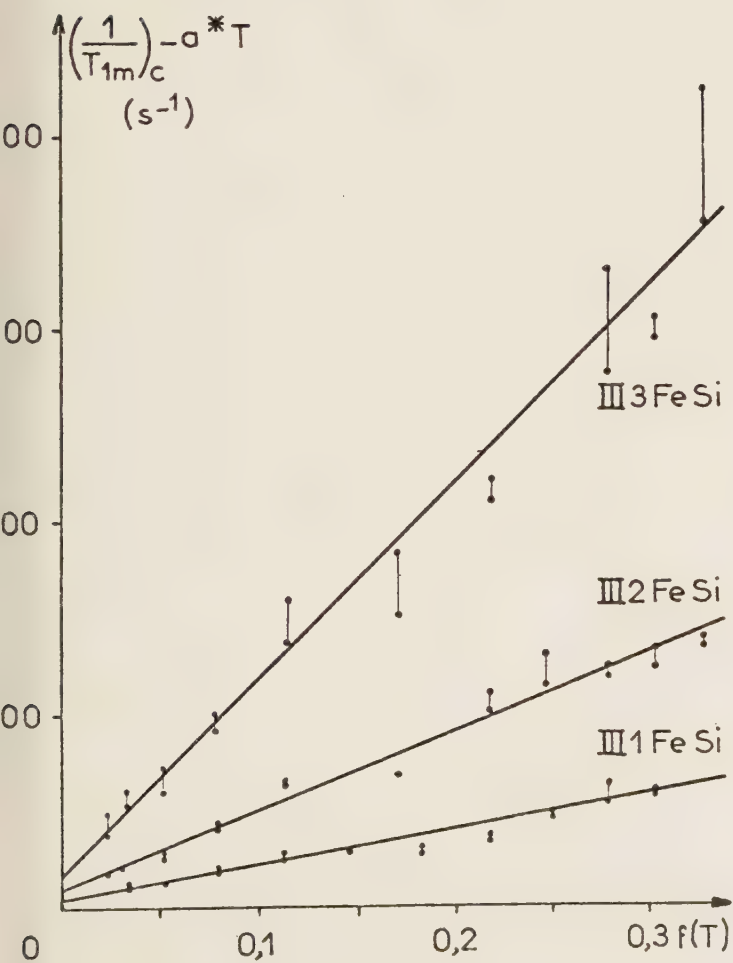


Figure IV-34

Transition 3_4

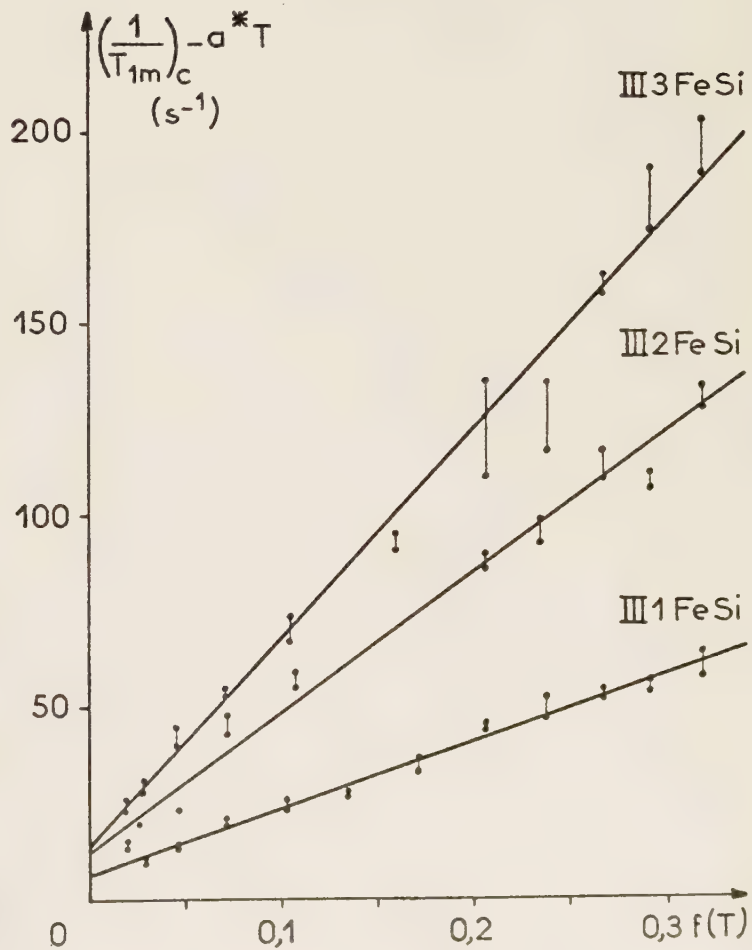
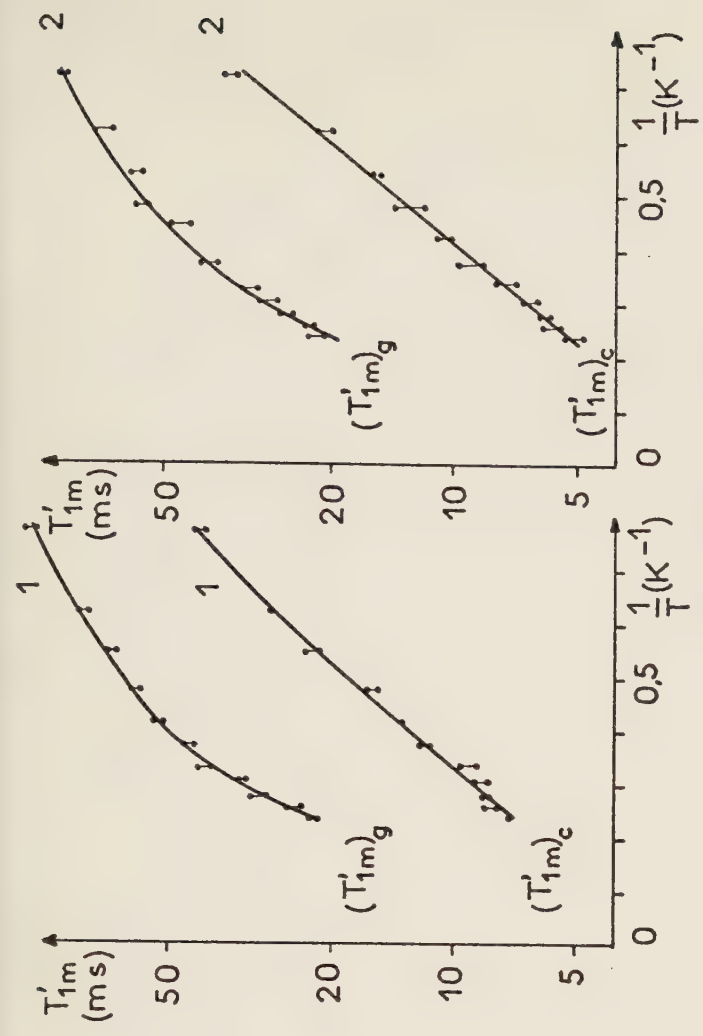
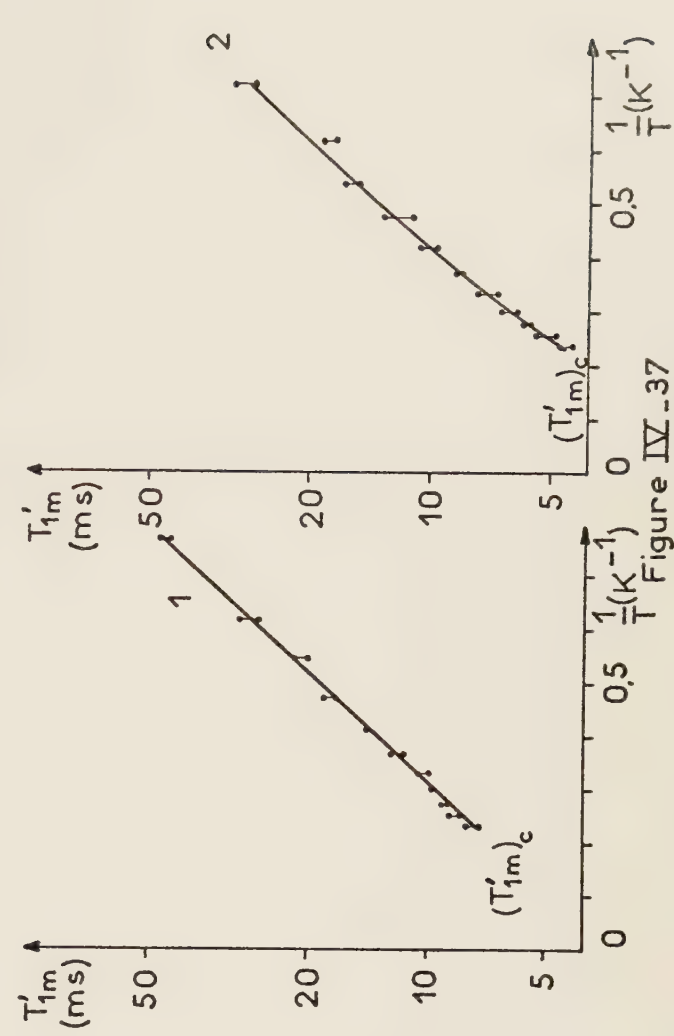


Figure IV-35

Transition (1-2)_a



Transition (1-2)_b



Transition (1-3)₁

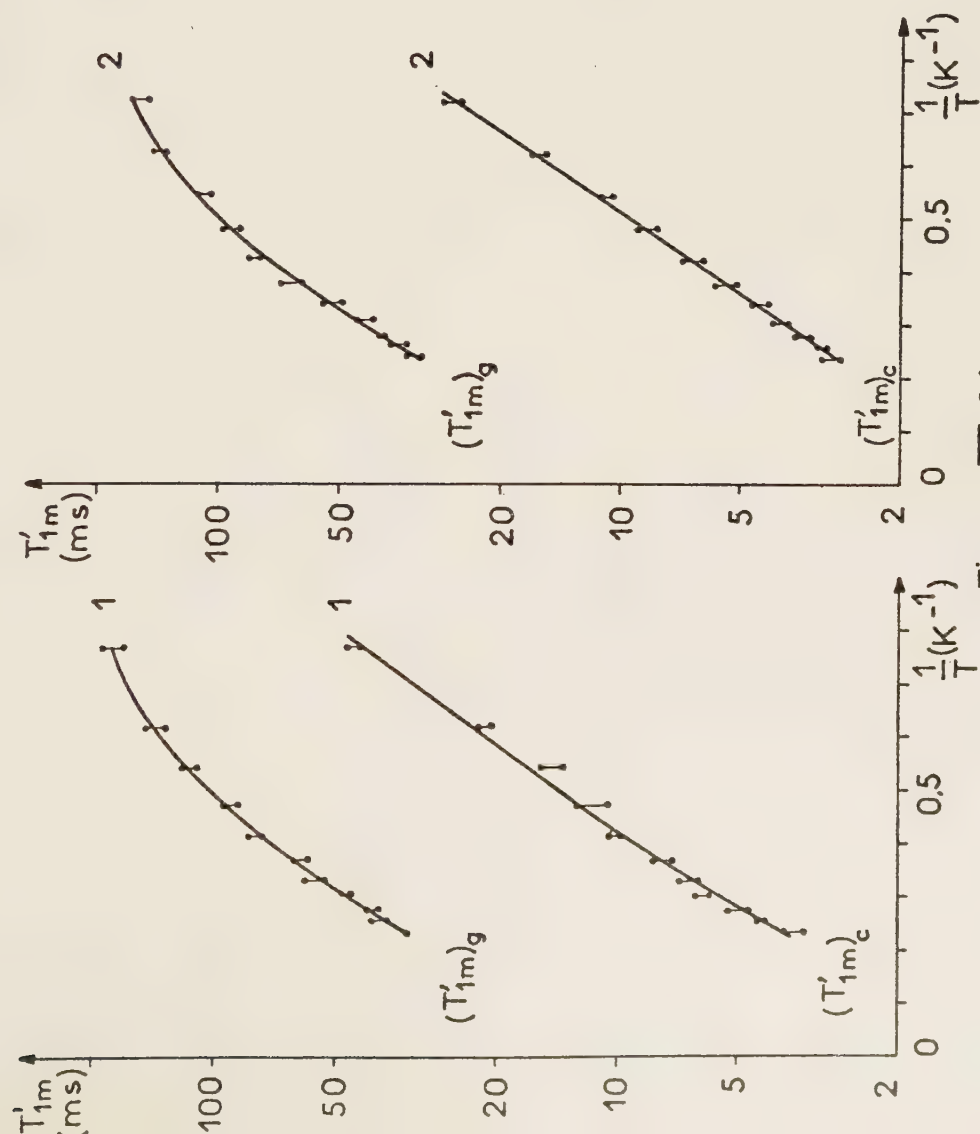
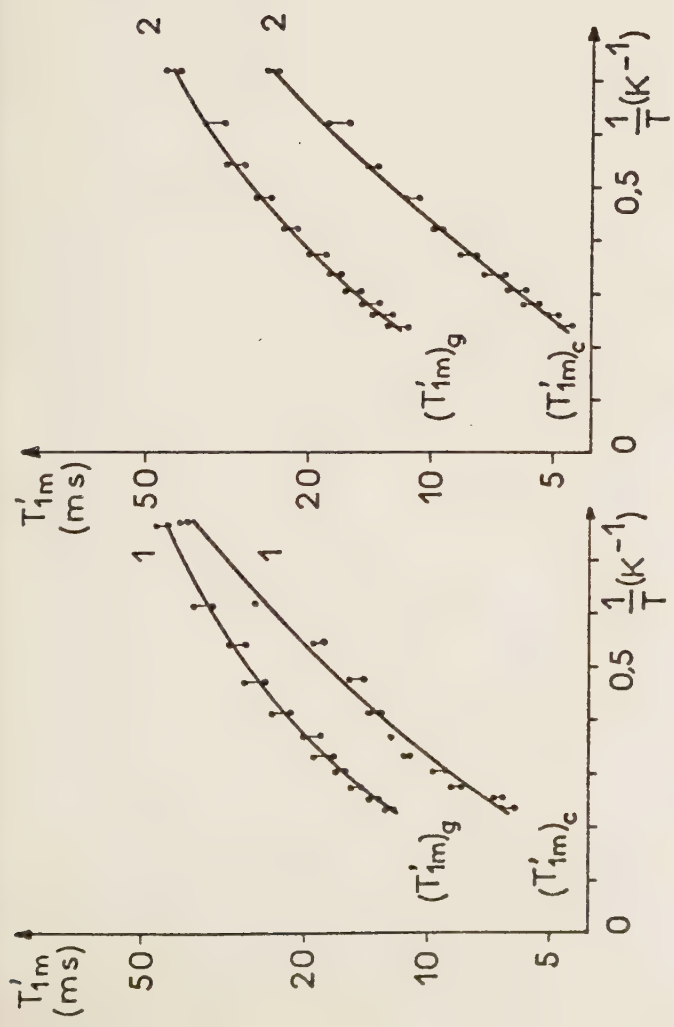


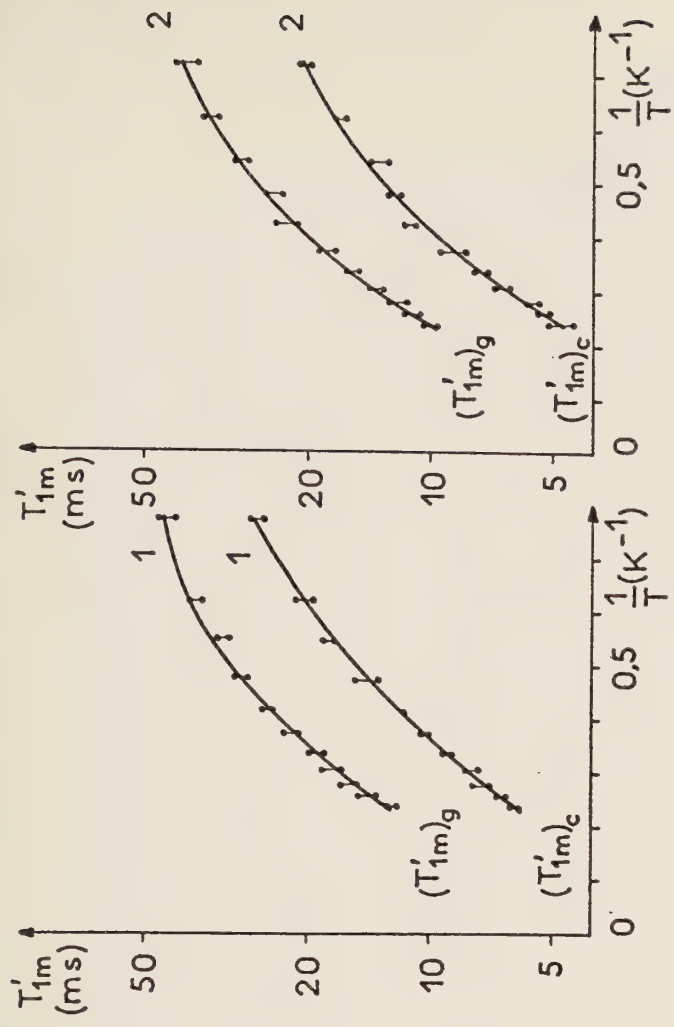
Figure IV-36

Figure IV-37

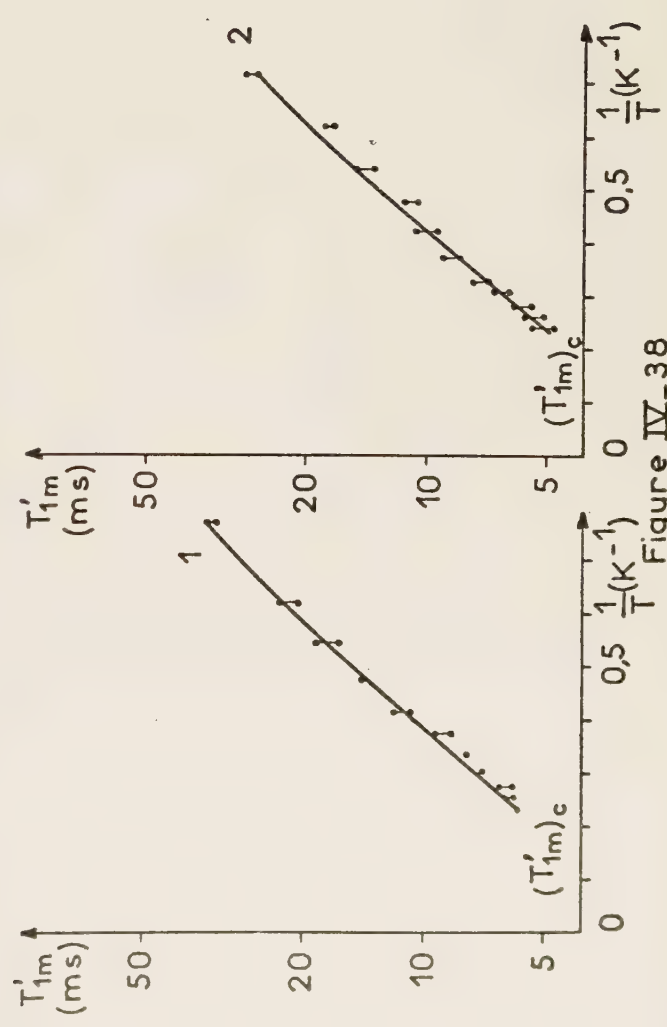
Transition (2-3)_{2a}



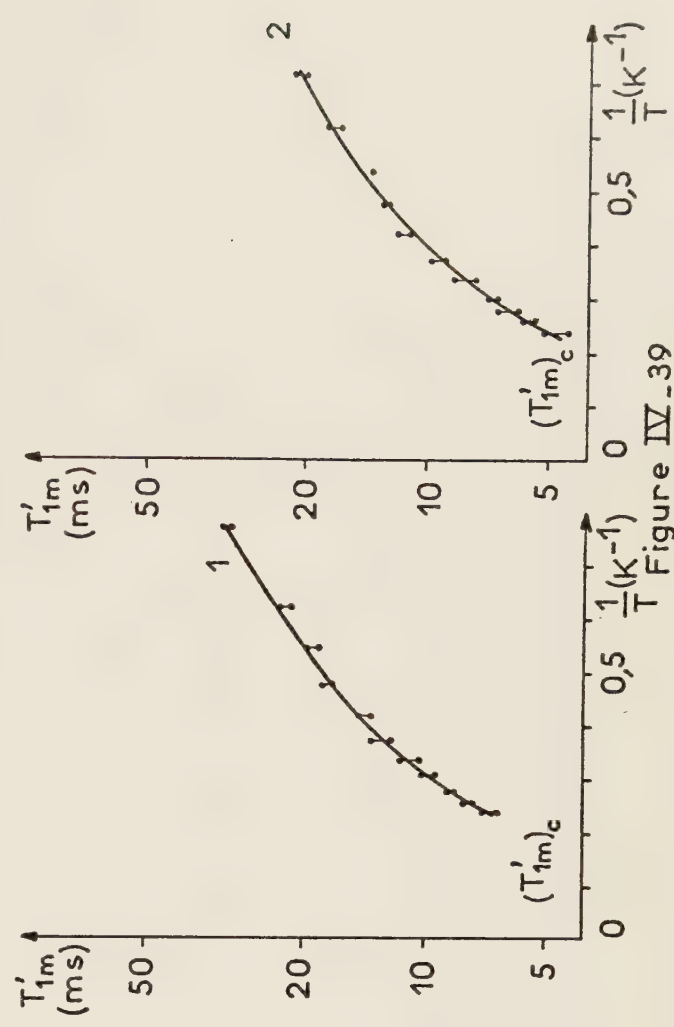
Transition (3-4)_{1a}



Transition (2-3)_{2b}



Transition (3-4)_{1b}



D (K)	$\bar{r}$	$\bar{c}$ (s ⁻¹)	$\Sigma_r \times 10^4$	Σ_c (s ⁻¹)
1,0	0,9439	-367,2	301	303,5
4,0	0,9731	- 21,6	224	19,4
4,3	0,9759	- 14,6	211	15,4
4,6	0,9783	- 8,8	198	12,2
4,9	0,9803	- 3,7	186	9,6

5,2	0,9819	0,6	174	7,6
5,5	0,9831	4,4	163	6,1
5,8	0,9838	7,8	154	5,3
5,9	0,9840	8,8	152	5,1
6,0	0,9841	9,8	149	5,04
6,1	0,98423	10,8	147	5,03
6,4	0,98427	13,4	143	5,3
6,7	0,9840	15,8	142	5,8

7,0	0,9833	18,0	144	6,5
7,3	0,9824	19,9	149	7,3
7,6	0,9812	21,7	156	8,1
10,0	0,9649	32,1	261	13,0
20,0	0,8691	48,7	612	21,5

Table IV-16

$$\text{CRR de Fe}^{3+} \text{ avec Fe}^{2+} : \left(\frac{1}{T_{lm}} \right)_c - \left(\frac{1}{T_{lm}} \right)_g = W_x f(T) + c$$

indique :

$$D = 5,9 \pm 0,7 \text{ K} ,$$

$$\text{soit : } D = 4,1 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette valeur de D est en excellent accord avec celle trouvée à partir de la CRR avec Cr^{3+} .

Pour les échantillons 1 et 2, les valeurs de r, c, W_x et W_{xi}/W_{x1} ($i = 1$ et 2), quand $D = 5,9 \text{ K}$, sont données dans la table IV - 17 pour les différentes transitions de Fe^{3+} . Ce rapport n'est pas le même pour toutes les transitions, mais sa moyenne 1 - 1,5 peut à nouveau donner une indication sur les concentrations relatives en ions Fe^{2+} dans les cristaux.

Les droites calculées pour $D = 5,9 \text{ K}$ et les résultats expérimentaux $(\frac{1}{T_{lm c}}) - (\frac{1}{T_{lm g}})$ en fonction de $f(T)$ sont représentés, pour les deux échantillons et les quatre transitions de Fe^{3+} , sur les figures IV - 40 à IV - 43.

Transition	Echantillon	r	c(s ⁻¹)	W _x (s ⁻¹)	W _{xi} /W _{x1}
(1 - 3) ₁	1	0,9800	- 0,03	660	1
	2	0,9990	7,1	909	1,4
(1 - 2) _a	1	0,9762	14,1	260	1
	2	0,9962	11,5	416	1,6
(1 - 2) _b	1	0,9823	14,9	231	1
	2	0,9941	12,7	462	2,0
(2 - 3) _{2a}	1	0,9412	- 1,4	214	1
	2	0,9962	8,5	367	1,7
(2 - 3) _{2b}	1	0,9912	2,6	307	1
	2	0,9929	9,3	326	1,1
(3 - 4) _{1a}	1	0,9970	11,4	223	1
	2	0,9842	13,8	277	1,2
(3 - 4) _{1b}	1	0,9835	6,3	174	1
	2	0,9668	12,8	247	1,4

Table IV - 17

CRR de Fe³⁺ avec Fe²⁺ : $\left(\frac{1}{T_{lm\ c}}\right) - \left(\frac{1}{T_{lm\ g}}\right) = W_x f(T) + c$, D = 5,9 K

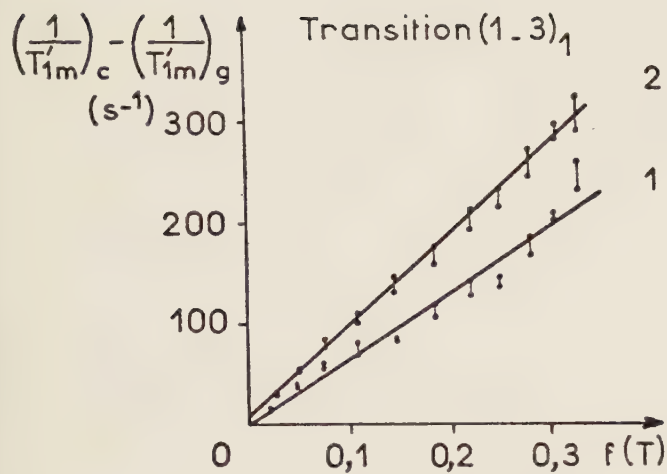


Figure IV_40

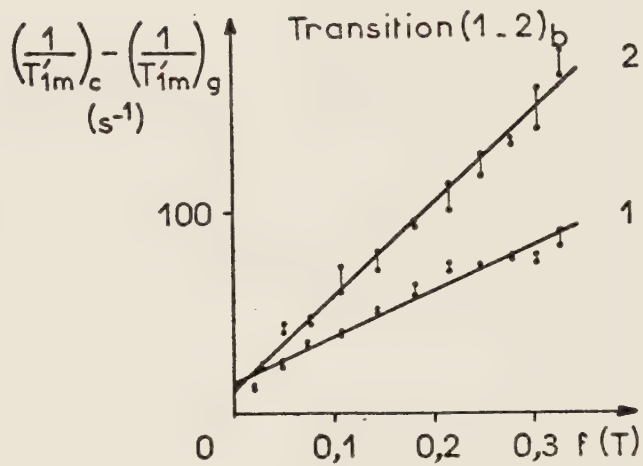
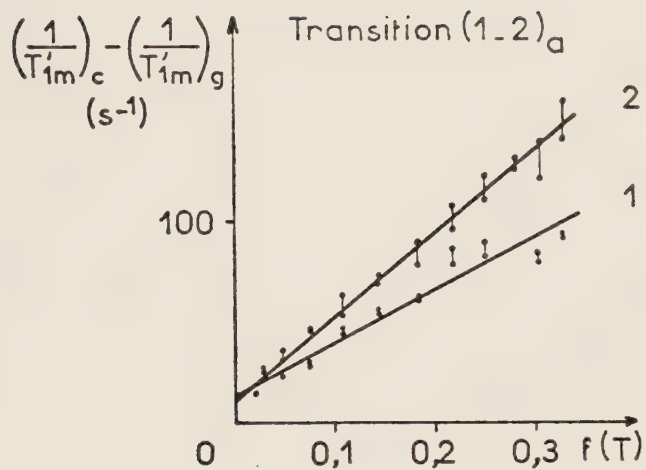


Figure IV_41

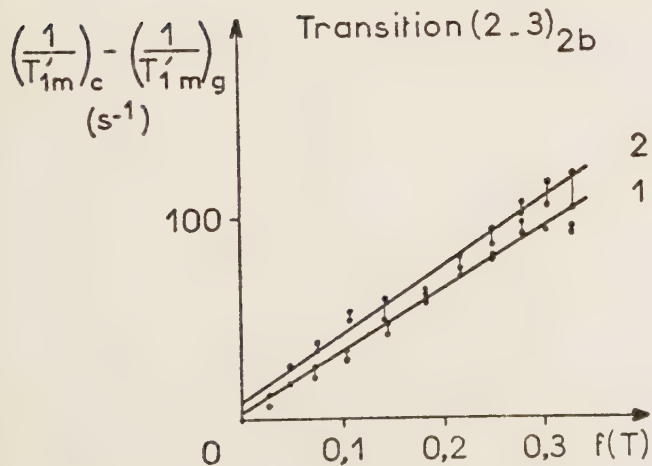
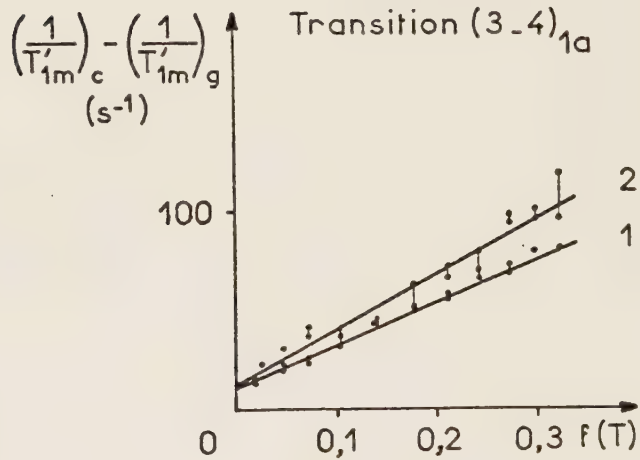
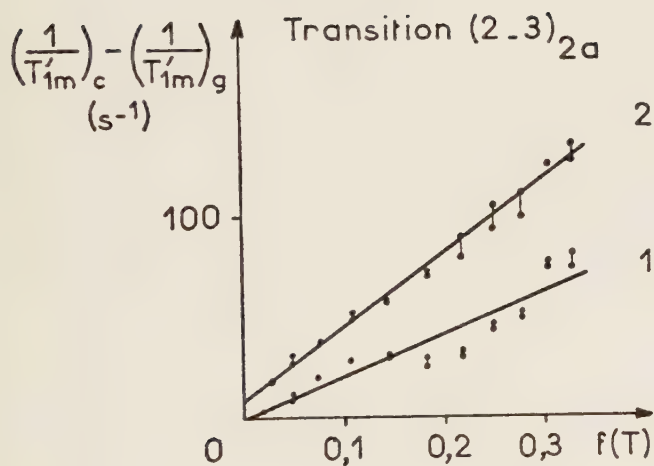


Figure IV_42

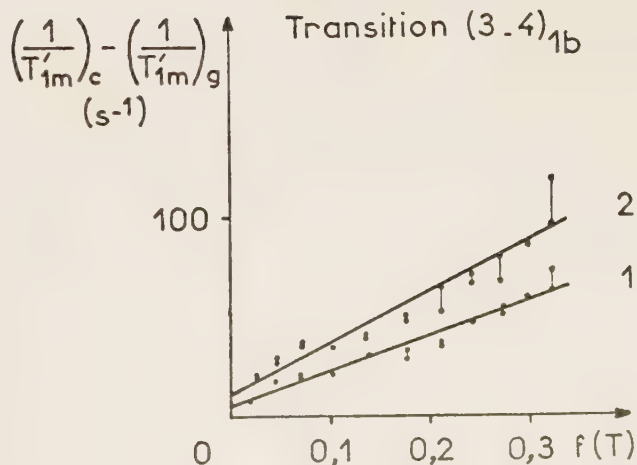


Figure IV_43

CONCLUSION

Nous avons montré qu'une analyse de la dépendance en température de la CRR entre les ions Cr^{3+} et Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} et Cr^{3+} et V^{3+} est une méthode simple de mesure de l'écartement en champ nul D de quelques cm^{-1} entre les états fondamentaux de Fe^{2+} et V^{3+} . Les valeurs de D obtenues pour ces deux ions dans Al_2O_3 sont en très bon accord avec celles déterminées par d'autres procédés.

Les écartements de niveaux de quelques cm^{-1} sont difficiles à mesurer quand l'impureté considérée est présente en très faible concentration dans les échantillons. Notre méthode par CRR est sensible. Elle permet de déterminer D pour l'ion Fe^{2+} lorsque la teneur en ions Fe^{2+} n'est que de quelques 10^{-6} ion Fe^{2+} /ion Al^{3+} .

Il faut tenir compte de la réduction générale de T_{lm} due à la CRN dans l'analyse. Le fait de ne pas l'introduire dans les calculs entraîne des erreurs négligeables sur D seulement quand la concentration de l'ion relaxant rapidement est très faible (cas de nos rubis contenant Fe^{2+}).

La méthode pourra être utilisée à la détermination de séparations de niveaux d'énergie qui ne sont pas encore connues.

Cinquième Partie

MECANISMES DE CROSS RELAXATION RESONNANTE

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, la cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec un certain nombre d'ions $3d^n$ dans l'alumine a été mise en évidence. Un mécanisme bien connu, souvent envisagé, est l'interaction magnétique dipôle-dipôle. Il peut permettre l'interprétation de la cross relaxation de Cr^{3+} avec Fe^{3+} et Ni^{3+} . Mais il ne peut pas intervenir quand la transition considérée de l'ion relaxant vite est une transition $\Delta M = 2$ ou quand cet ion possède une valeur de $g_{\perp}$ égale à zéro. En effet, dans ces conditions l'élément de matrice de l'interaction magnétique dipôle-dipôle est nul. C'est ce qui se passe, par exemple, à l'intérieur du doublet de Fe^{2+} quand $\chi = 0^\circ$ ($\underline{H}$ parallèle à $\underline{c}$). L'augmentation de χ et par conséquent de H entraîne un mélange des états de Fe^{2+} . Si l'interaction magnétique dipôle-dipôle était responsable de la cross relaxation de Cr^{3+} (ou de Fe^{3+}) avec Fe^{2+} , le résultat dépendrait fortement de χ et de H . Or ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement.

Il en est de même pour l'ion V^{3+} : l'interaction magnétique dipôle-dipôle ne peut pas expliquer la cross relaxation de Cr^{3+} avec V^{3+} . Avant d'avoir connaissance des expériences récentes de Moore et al (communication privée) montrant que les raies de résonance observées en RPE pour V^{3+} dans l'alumine sont dues au champ électrique radiofréquence et non au champ magnétique, nous pensions que l'interaction magnétique dipôle-dipôle pouvait interpréter partiellement les minimums obtenus aux croisements des raies de Cr^{3+} avec celles de V^{3+} (98). Mais c'était une erreur.

L'interaction magnétique dipôle-dipôle ne peut pas non plus rendre compte de la cross relaxation de Cr^{3+} avec V^{4+} . En effet, V^{4+} possède une valeur de $g_{\perp}$ voisine de zéro ($g_{\perp} \leq 0,2$).

Il faut donc rechercher d'autres mécanismes pour expliquer les résultats

observés avec Fe^{2+} , V^{3+} et V^{4+} .

Les ions en interaction sont supposés assez éloignés pour ne pas avoir à envisager le super-échange.

La première des interactions magnétiques multipôles, l'interaction magnétique dipôle-dipôle, étant éliminée considérons l'interaction électrique multipôle la plus importante : l'interaction électrique quadrupôle-quadrupôle. Une telle interaction entre deux ions impureté dans un cristal parfait prend la forme d'une interaction directe entre les moments quadrupolaires électroniques des deux ions. L'énergie de l'interaction électrique quadrupôle-quadrupôle dépend de l'amplitude du moment quadrupolaire de l'ion Fe^{2+} par exemple et du gradient du champ électrique dû au moment quadrupolaire de l'ion Cr^{3+} au site de l'ion Fe^{2+} . La grandeur du champ électrique lui-même dépend de l'état électronique de l'ion Cr^{3+} . Si cet ion subit une transition vers un autre état électronique, le champ électrique au site de l'ion Fe^{2+} est modifié.

Au lieu d'une simple interaction électrique quadrupôle-quadrupôle, nous considérerons l'interaction entre le complexe constitué par l'ion Fe^{2+} et les six ions O^{2-} environnants et le champ électrique quadrupolaire de l'ion Cr^{3+} . Toute modification du champ électrique au site de l'ion Fe^{2+} affecte cet ion non directement mais par les déplacements des ions O^{2-} du voisinage immédiat. Ceci est justifié par les expériences de RPE induite par le champ électrique (37) montrant que les distorsions du complexe Fe^{2+} dues au champ électrique radio-fréquence sont fortement couplées à l'ion Fe^{2+} . Ce nouveau mécanisme d'interaction avec le champ électrique quadrupolaire peut jouer un rôle important dans la CRR.

Nous envisagerons ensuite la cross relaxation résonnante par échange de phonon virtuel (99).

Ces deux études de mécanismes seront faites en prenant pour exemple le cas où l'ion de référence est l'ion Cr^{3+} et l'ion relaxant vite est l'ion Fe^{2+} (96) (100).

CHAPITRE V - 1

INTERACTION AVEC LE CHAMP ELECTRIQUE QUADRUPOLAIRE

L'ensemble des expériences de relaxation faites au laboratoire et de RPE induite par le champ électrique et détectée thermiquement effectuées à Nottingham avec le travail théorique de C.A. Bates et P. Steggles a permis de trouver ce nouveau mécanisme pour rendre compte de la cross relaxation d'un ion Kramers (tel que Cr^{3+} ou Fe^{3+}) avec un ion non-Kramers (tel que Fe^{2+}). La forme de la raie de Fe^{2+} détectée thermiquement est la même que celle de la raie observée en RPA. Pour expliquer leur similitude, Moore et al (37) ont montré que les déplacements ioniques, dus au champ électrique radiofréquence dans la cavité, induisaient des transitions analogues aux transitions de RPA. Nous avons vu au chapitre II-2 que les minimums du temps de relaxation de Cr^{3+} (ou de Fe^{3+}), dans les conditions d'égalité des fréquences des transitions de Cr^{3+} (ou de Fe^{3+}) et de Fe^{2+} suivent aussi cette forme de raie. Ce résultat a conduit au processus décrit ci-après.

Quand l'ion Kramers, Cr^{3+} , effectue une transition, elle est accompagnée d'une réorientation de son moment électrique quadrupolaire aussi bien que de son moment magnétique dipolaire. L'ion non-Kramers, Fe^{2+} , et son voisinage immédiat sont alors soumis à un champ électrique radiofréquence qui peut induire une transition entre les niveaux de l'ion non-Kramers de la même façon que ce qui se passe pendant une expérience de RPE induite par le champ électrique. La

probabilité de cross relaxation est maximale quand les écartements des niveaux des deux ions sont égaux.

Nous nous proposons de développer la théorie de ce mécanisme d'interaction avec le champ électrique quadrupolaire.

I - POTENTIEL ELECTRIQUE DU A UNE DISTRIBUTION DE CHARGES

Dans ce chapitre, si d'autres indications ne sont pas données, l'axe z de notre système de coordonnées sera l'axe trigonal (c'est-à-dire $Ox = (11\bar{2})$, $Oy = (\bar{1}10)$ et $Oz = (111)$).

L'ion Fe^{2+} est en un site P (R, θ, ϕ) situé à une distance R de l'ion Cr^{3+} centré en O (figure V - 1).

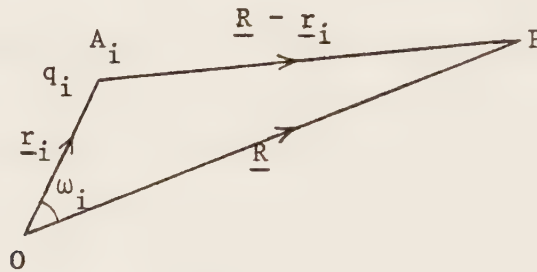


Figure V - 1

Le potentiel en P dû à la distribution de charges q_i placées en $A_i (r_i, \theta_i, \phi_i)$ et supposées initialement dans le vide, est au coefficient

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ près :

$$V = \sum_i \frac{q_i}{|\underline{R} - \underline{r}_i|} \quad \text{où} \quad \frac{r_i}{R} < 1.$$

Il peut s'écrire suivant une somme de termes multipolaires (101):

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i \frac{q_i r_i^n P_n^0(\cos \omega_i)}{R^{n+1}}$$

où ω_i est l'angle entre les deux vecteurs $\underline{r}_i (r_i, \theta_i, \phi_i)$ et $\underline{R} (R, \theta, \phi)$.

Si l'on pose :

$$Q_n = \sum_i q_i r_i^n P_n^0(\cos \omega_i),$$

alors :

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Q_n}{R^{n+1}}.$$

Les polynômes de Legendre, $P_n^0(\cos \omega_i)$, sont évalués en fonction des harmoniques sphériques en utilisant le théorème de l'addition d'harmoniques sphériques :

$$P_n^0(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta, \phi) Y_n^m(\theta_i, \phi_i)$$

où les harmoniques sphériques Y_n^m et les polynômes de Legendre associés P_n^m utilisés sont définis comme en (102) :

$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{(m+|m|)}{2}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_n^{|m|}(\cos \theta) \cdot \exp(im\phi)$$

où :

$$P_n^m(\mu) = (1-\mu^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{d^m}{d\mu^m} \right) P_n^0(\mu), \quad m > 0 \quad (V-1)$$

avec :

$$P_n^0(\mu) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d^n}{d\mu^n} \right) (\mu^2 - 1)^n \quad \text{et } \mu = \cos \theta.$$

Si l'on introduit les opérateurs $C_m^{(n)}$ définis par Racah (103) :

$$C_m^{(n)}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{2n+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_n^m(\theta, \phi), \quad (V-2)$$

les expressions de $P_n^0(\cos \omega_i)$ et de Q_n deviennent :

$$P_n^O (\cos \omega_i) = \sum_{m=-n}^n (-1)^m C_{-m}^{(n)} (\theta, \phi) C_m^{(n)} (\theta_i, \phi_i),$$

$$Q_n = \sum_{m=-n}^n (-1)^m C_{-m}^{(n)} (\theta, \phi) \sum_i q_i r_i^n C_m^{(n)} (\theta_i, \phi_i).$$

Pour un électron de charge $q_i = -|e|$, on a :

$$Q_2 = -|e| \sum_{m=-2}^2 (-1)^m C_{-m}^{(2)} (\theta, \phi) \sum_i r_i^2 C_m^{(2)} (\theta_i, \phi_i).$$

Il en résulte le potentiel quadrupolaire :

$$V_Q = \frac{Q_2}{R^3} = \frac{1}{R^3} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m C_{-m}^{(2)} (\theta, \phi) q_m^{(2)} \quad (V-3)$$

où l'opérateur tenseur moment quadrupolaire de l'ion est :

$$q_m^{(2)} = -|e| \sum_i r_i^2 C_m^{(2)} (\theta_i, \phi_i). \quad (V-4)$$

Mais la méthode d'opérateurs équivalents $O_m^{(n)}$ introduits par Stevens (104) et notés $O_m^{(n)}$ par Smith et Thornley (105) permet d'écrire :

$$\sum_i r_i^n C_m^{(n)} (\theta_i, \phi_i) \rightarrow \kappa_n \langle r^n \rangle O_m^{(n)}.$$

Pour les ions du groupe 3d, les éléments de la matrice réduite κ_n sont donnés par Bleaney et Stevens (106) et les valeurs des moyennes radiales $\langle r^n \rangle$ sont tabulées par Michel-Calendini et Kibler (107) pour $n = -3, -1, 2$ et 4 .

Ces opérateurs tenseurs normalisés $O_m^{(n)}$ sont donnés par Smith et Thornley (105) jusqu'à $n = 6$. Leurs éléments de matrice sont tabulés par Birgeneau (108) qui indique aussi les relations principales :

$$\begin{aligned} \langle J, M' | O_{-m}^{(n)} | J, M \rangle &= (-1)^m \langle J, M | O_m^{(n)} | J, M' \rangle, \\ \langle J, -M' | O_{-m}^{(n)} | J, -M \rangle &= (-1)^n \langle J, M' | O_m^{(n)} | J, M \rangle, \\ \langle J, -M' | O_m^{(n)} | J, -M \rangle &= (-1)^{n+m} \langle J, M | O_m^{(n)} | J, M' \rangle. \end{aligned} \quad (V-5)$$

Avec cette notation, $q_m^{(2)}$ s'écrit :

$$q_m^{(2)} = -|e| \kappa_2 \langle r^2 \rangle o_m^{(2)}. \quad (V-6)$$

II - CHAMP ELECTRIQUE DU AU MOMENT QUADRUPOLAIRE DE L'ION Cr^{3+}

L'opérateur donnant le champ électrique en P, dû au moment quadrupolaire de l'ion Cr^{3+} , s'obtient à partir de :

$$\underline{E}_Q = - \underline{\nabla} \cdot V_Q.$$

Si α , β et γ sont les cosinus directeurs du champ électrique $\underline{E}_Q$ en P, on a :

$$\alpha E_Q = - \sum_{m=-2}^2 (-1)^m q_m^{(2)} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C_{-m}^{(2)}(\theta, \phi)}{R^3} \right],$$

$$\beta E_Q = - \sum_{m=-2}^2 (-1)^m q_m^{(2)} \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{C_{-m}^{(2)}(\theta, \phi)}{R^3} \right].$$

Compte tenu de :

$$C_{-m}^{(2)}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} Y_2^{-m}(\theta, \phi)$$

donné par la relation (V-2), on obtient :

$$\alpha E_Q = - \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m q_m^{(2)} \frac{\partial}{\partial x} \left[R^{-3} Y_2^{-m}(\theta, \phi) \right],$$

$$\beta E_Q = - \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m q_m^{(2)} \frac{\partial}{\partial y} \left[R^{-3} Y_2^{-m}(\theta, \phi) \right].$$

Or, Stevens (109) et Caola (110) ont donné la dérivée des harmoniques sphériques. Soient :

$$\frac{\partial}{\partial x} (R^n Y_n^m) = \frac{R^{n-1}}{2} [-f(n, m) Y_{n-1}^{m-1} + f(n, -m) Y_{n-1}^{m+1}], \quad (V-7)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} (R^n Y_n^m) = \frac{-iR^{n-1}}{2} [f(n, m) Y_{n-1}^{m-1} + f(n, -m) Y_{n-1}^{m+1}]$$

où, pour $-n \leq m \leq n$:

$$f(n, m) = \left[\frac{(2n+1)(n+m)(n+m-1)}{2n-1} \right]^{1/2}.$$

Si l'on pose :

$$A_m = \frac{f(2, m)}{2}$$

et si l'on tient compte du fait que les ions paramagnétiques réagissant l'un sur l'autre ne sont pas dans le vide mais dans un milieu supposé isotrope où l'effet de toutes les charges intervenant, à l'exception de celles associées au proche voisinage de Fe^{2+} , peut être décrit par une constante diélectrique statique ϵ_s , les composantes du champ électrique s'écrivent :

$$\alpha \mathcal{E}_Q = -\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \sum_m (-1)^m q_m^{(2)} [(A_m Y_1^{-m+1} - A_{-m} Y_1^{-m-1}) - 5x Y_2^{-m}/R] \right\} \frac{1}{\epsilon_s R^4}, \quad (V-8)$$

$$\beta \mathcal{E}_Q = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \sum_m (-1)^m q_m^{(2)} [i(A_m Y_1^{-m+1} + A_{-m} Y_1^{-m-1}) + 5y Y_2^{-m}/R] \right\} \frac{1}{\epsilon_s R^4},$$

avec :

$$A_{-2} = A_{-1} = 0, \quad A_0 = \sqrt{\frac{5}{6}}, \quad A_1 = \sqrt{\frac{5}{2}}, \quad A_2 = \sqrt{5}.$$

III - EVALUATION DU MOMENT QUADRUPOLAIRE POUR L'ETAT FONDAMENTAL DE Cr^{3+} DANS

L'ALUMINE

Un champ octaédrique décompose un état fondamental F, tel que celui de Cr^{3+} , en états propres donnés par exemple par Bates et al. (111) dans la table V-1.

Etats orbitaux	Etats équivalents	Energie
$\sqrt{\frac{5}{6}} -2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} 1\rangle$	$ L'_z = 1\rangle \equiv T_{1+}\rangle$	
${}^4F(T_1) \quad -\sqrt{\frac{5}{6}} 2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} -1\rangle$	$ L'_z = -1\rangle \equiv T_{1-}\rangle$	$\frac{3\Delta}{9}$
$-\frac{2}{3} 0\rangle + \frac{\sqrt{10}}{6}(3\rangle - -3\rangle)$	$ L'_z = 0\rangle \equiv T_{10}\rangle$	
$\sqrt{\frac{1}{6}} -2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} 1\rangle$	$ L'_z = 1\rangle \equiv T_{2+}\rangle$	
${}^4F(T_2) \quad \sqrt{\frac{1}{6}} 2\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}} -1\rangle$	$ L'_z = -1\rangle \equiv T_{2-}\rangle$	$\frac{-\Delta}{9}$
$\sqrt{\frac{1}{2}}(3\rangle + -3\rangle)$	$ L'_z = 0\rangle \equiv T_{20}\rangle$	
${}^4F(A_2) \quad \frac{\sqrt{5}}{3} 0\rangle + \frac{\sqrt{2}}{3}(3\rangle - -3\rangle)$		$\frac{-6\Delta}{9}$

Table V-1

La composante trigonale du champ cristallin, en un site de Cr^{3+} dans Al_2O_3 , peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{trig}} = a_2 O_o^{(2)}(L) + \frac{2}{3} a_4 O_o^{(4)}(L) \quad . \quad (V-9)$$

Elle représente ainsi l'interaction entre les ions du voisinage immédiat et respectivement les moments quadrupolaire et octapolaire de l'ion paramagnétique. Elle lève partiellement la dégénérescence des niveaux ${}^4F(T_1)$ et ${}^4F(T_2)$. Les variations des énergies résultantes, E , sont au premier ordre :

$${}^4F(T_1) : E_{10} = \frac{3a_2}{2} + \frac{65a_4}{3} , \quad E_{1\pm} = -\frac{3a_2}{4} - \frac{85a_4}{3} ,$$

$${}^4F(T_2) : E_{20} = \frac{15a_2}{2} + 15a_4 , \quad E_{2\pm} = -\frac{15a_2}{4} - \frac{5a_4}{3} .$$

Les écartements sont :

$$\Delta E_1 = E_{10} - E_{1\pm} = \frac{9a_2}{4} + 50a_4 ,$$

$$\Delta E_2 = E_{20} - E_{2\pm} = \frac{45a_2}{4} + \frac{50a_4}{3} ,$$

de sorte que :

$$a_2 = \frac{2}{63} (3\Delta E_2 - \Delta E_1) . \quad (V-10)$$

Le niveau ${}^4F(A_2)$, d'énergie minimale est séparé en deux doublets dont l'écartement dépend du champ trigonal et du couplage spin-orbite. Cependant il faudrait tenir compte des effets de covalence et des moments dipolaires dus aux ions O^{2-} voisins (112)(113).

L'état fondamental peut être décrit par un spin effectif $S = \frac{3}{2}$ et il est nécessaire de trouver un opérateur équivalent $q_m^{(2)}$ qui agira à l'intérieur des états propres fictifs $|S = \frac{3}{2}, S_z\rangle$.

Il est facile d'utiliser le calcul précédent de V_Q (V-3) pour trouver l'énergie d'interaction, W_Q , entre le moment quadrupolaire et la distribution de charges électroniques d'un ion et les ions O^{2-} environnants. Soit un ion O^{2-} de charge e_j au point (R_j, θ_j, ϕ_j) , en sommant sur tous les voisins les plus proches, on obtient :

$$W_Q = \sum_m q_m^{(2)} (-1)^m \sum_j \frac{e_j}{R_j^3} C_{-m}^{(2)} (\theta_j, \phi_j)$$

tel que :

$$\mathcal{H}_Q = \sum_m q_m^{(2)} \gamma_{2m} \quad (V-11)$$

avec :

$$\gamma_{2m} = (-1)^m \sum_j \frac{e_j}{R_j^3} C_{-m}^{(2)} (\theta_j, \phi_j) .$$

D'après l'équation (V-9), on peut écrire :

$$a_2 O_o^{(2)}(L) \equiv q_o^{(2)} \gamma_{20}$$

où, selon (V-6) :

$$q_o^{(2)} = -|e| \kappa_2 \langle r^2 \rangle_o^{(2)}(L) .$$

En utilisant le résultat (V-10), on trouve :

$$\gamma_{20} = \frac{-2 (3\Delta E_2 - \Delta E_1)}{63 \cdot |e| \kappa_2 \langle r^2 \rangle} . \quad (V-12)$$

Or l'écartement de l'état fondamental ${}^4F(A_2)$ est décrit par le terme suivant dans l'hamiltonien de spin :

$$\frac{2}{3} D' O_o^{(2)}(S) = D' \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] , \quad S = \frac{3}{2} ,$$

$$\text{où } 2D' = -0,3831 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1} \quad (8) .$$

Ceci est équivalent à une interaction entre les multipôles du deuxième et d quatrième ordre de l'ion Cr^{3+} et les composantes du champ cristallin. On sup-
posera ici que l'écartement est dû seulement au moment quadrupolaire. Toutes

les contributions dues aux effets d'ordre quatre pourront être incluses en introduisant un facteur de réduction d'amplitude correct dans l'opérateur moment quadripolaire $q_m^{(2)}$.

On peut écrire :

$$\frac{2}{3} D' O_0^{(2)}(S) = q_0^{(2)} \gamma_{20} .$$

Pour l'état fondamental de Cr^{3+} , on a :

$$q_m^{(2)} = -|e|\kappa \langle r^2 \rangle O_m^{(2)}(S) \quad (V-13)$$

où les $O_m^{(2)}(S)$ sont donnés en fonction des composantes $S_{\pm}$, S_z . On en déduit :

$$\frac{2}{3} D' = -|e|\kappa \langle r^2 \rangle \gamma_{20} .$$

Et en tenant compte de l'équation (V-12), on obtient :

$$\kappa = \frac{21D'\kappa_2}{3\Delta E_2 - \Delta E_1} . \quad (V-14)$$

En prenant :

$$\Delta E_2 = 450 \text{ cm}^{-1}, \Delta E_1 = 800 \text{ cm}^{-1} \quad (113) \quad \text{et} \quad \kappa_2 = \frac{2}{105} \text{ pour } Cr^{3+} \quad (106)$$

on trouve :

$$\kappa \approx -1,39 \times 10^{-4} . \quad (V-15)$$

Or Peskovatskii (114) en étudiant la forme de raie de RPE de Cr^{3+} dans l'alumine, a effectué un calcul similaire pour trouver le moment quadripolaire de l'ion Cr^{3+} dans son état fondamental. Mais ses résultats ne sont pas en parfait accord avec ceux obtenus ici.

Plus récemment, un calcul de Szymczak (communication privée) utilisant le modèle du champ cristallin et la série complète de 120 états d'une configuration complète d^3 a montré que la valeur de κ que nous avons calculée peut être surestimée par moins d'un ordre de grandeur. Nous pouvons donc utiliser

ce résultat pour évaluer l'interaction avec le champ électrique quadrupolaire de Cr^{3+} dans le cas de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} .

IV - VARIATION DU CHAMP ELECTRIQUE, DUE A UNE TRANSITION DE L'ION Cr^{3+} , EN UN SITE DE L'ION Fe^{2+}

Nous nous proposons de déterminer la variation $d\mathcal{E}$ du champ électrique $\mathcal{E}_Q$ en P (Fe^{2+}) lorsque l'ion Cr^{3+} effectue une transition de l'état $|E_N\rangle$ vers l'état $|E_M\rangle$.

Les variations des composantes du champ électrique sont telles que :

$$d\mathcal{E}_x = \langle E_N | \alpha \mathcal{E}_Q | E_N \rangle - \langle E_M | \alpha \mathcal{E}_Q | E_M \rangle ,$$

$$d\mathcal{E}_y = \langle E_N | \beta \mathcal{E}_Q | E_N \rangle - \langle E_M | \beta \mathcal{E}_Q | E_M \rangle .$$

Les états propres de Cr^{3+} sont donnés par :

$$|E_N\rangle = a_N \left| \frac{3}{2} \right\rangle + b_N \left| \frac{1}{2} \right\rangle + c_N \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + d_N \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \quad (\text{V-16})$$

où $N = 1, 2, 3, 4$ suivant la notation utilisée précédemment pour Cr^{3+} .

Compte tenu de (V-13), si l'on pose :

$$k_Q = - \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{1/2} |e| \kappa \langle r^2 \rangle \quad (\text{V-17})$$

les composantes du champ électrique données par le système d'équations (V-8) s'écrivent :

$$\alpha \mathcal{E}_Q = - \frac{k_Q}{\epsilon_s R^4} \sum_m (-1)^m O_m^{(2)}(S) \left[(A_m Y_1^{-m+1} - A_{-m} Y_1^{-m-1}) - \frac{5x}{R} Y_2^{-m} \right] , \quad (\text{V-18})$$

$$\beta \mathcal{E}_Q = \frac{k_Q}{\epsilon_s R^4} \sum_m (-1)^m O_m^{(2)}(S) \left[i(A_m Y_1^{-m+1} + A_{-m} Y_1^{-m-1}) + \frac{5y}{R} Y_2^{-m} \right] .$$

En développant les séries, il apparaît les opérateurs suivants dont

les expressions sont données par Smith et Thornley (105) :

$$\begin{aligned}
 0_0^{(2)}(S) &= \frac{1}{2} [3S_z^2 - S(S+1)], \\
 0_{\pm 1}^{(2)}(S) &= \mp \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (S_z S_{\pm} + S_{\pm} S_z), \\
 0_{\pm 2}^{(2)}(S) &= \left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} S_{\pm}^2.
 \end{aligned} \tag{V-19}$$

La détermination de $\langle E_N | \alpha_Q^E | E_N \rangle$ et de $\langle E_N | \beta_Q^E | E_N \rangle$ nous a conduit à calculer :

$$\begin{aligned}
 \langle E_N | 0_0^{(2)}(S) | E_N \rangle &= \frac{3}{2} (a_N^2 - b_N^2 - c_N^2 + d_N^2), \\
 \langle E_N | 0_{\pm 1}^{(2)}(S) | E_N \rangle &= \mp \frac{3\sqrt{2}}{2} (a_N b_N - c_N d_N), \\
 \langle E_N | 0_{\pm 2}^{(2)}(S) | E_N \rangle &= \frac{3\sqrt{2}}{2} (a_N c_N + b_N d_N).
 \end{aligned}$$

En posant :

$$\begin{aligned}
 a_N^2 - b_N^2 - c_N^2 + d_N^2 &= N_0, \\
 -\sqrt{2} (a_N b_N - c_N d_N) &= N_1, \\
 \sqrt{2} (a_N c_N + b_N d_N) &= N_2, \\
 \frac{3}{2} k_Q &= K_Q,
 \end{aligned} \tag{V-20}$$

il vient :

$$\begin{aligned}
 \langle E_N | \alpha_Q^E | E_N \rangle &= \frac{K_Q}{\epsilon_S R^4} \sqrt{\frac{5}{6}} [(\sqrt{6} N_2 - N_0) (Y_1^1 - Y_1^{-1}) + 2\sqrt{3} N_1 Y_1^0] \\
 &+ \frac{K_Q}{\epsilon_S R^4} \cdot \frac{5x}{R} [N_2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) + N_1 (Y_2^1 - Y_2^{-1}) + N_0 Y_2^0],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle E_N | \beta \mathcal{E}_Q | E_N \rangle &= \frac{K_Q}{\epsilon_s R^4} \sqrt{\frac{5}{6}} [i(\sqrt{6} N_2 + N_0) (Y_1^1 + Y_1^{-1})] \\
&+ \frac{K_Q}{\epsilon_s R^4} \cdot \frac{5y}{R} [N_2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) + N_1 (Y_2^1 - Y_2^{-1}) + N_0 Y_2^0] .
\end{aligned}$$

Des expressions analogues sont également obtenues pour $\langle E_M | \alpha \mathcal{E}_Q | E_M \rangle$ et $\langle E_M | \beta \mathcal{E}_Q | E_M \rangle$.

Si l'on pose :

$$D_0 = N_0 - M_0, \quad D_1 = N_1 - M_1, \quad D_2 = N_2 - M_2,$$

les variations des composantes du champ électrique sont :

$$\begin{aligned}
d\mathcal{E}_x &= \frac{K_Q}{\epsilon_s R^4} \sqrt{\frac{5}{6}} [(\sqrt{6} D_2 - D_0) (Y_1^1 - Y_1^{-1}) + 2\sqrt{3} D_1 Y_1^0] \\
&+ \frac{K_Q}{\epsilon_s R^4} \cdot \frac{5x}{R} [D_2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) + D_1 (Y_2^1 - Y_2^{-1}) + D_0 Y_2^0] ,
\end{aligned}$$

(V - 21)

$$\begin{aligned}
d\mathcal{E}_y &= \frac{K_Q}{\epsilon_s R^4} \sqrt{\frac{5}{6}} [i(\sqrt{6} D_2 + D_0) (Y_1^1 + Y_1^{-1})] \\
&+ \frac{K_Q}{\epsilon_s R^4} \cdot \frac{5y}{R} [D_2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) + D_1 (Y_2^1 - Y_2^{-1}) + D_0 Y_2^0]
\end{aligned}$$

avec, d'après (V-17) et (V-20) :

$$K_Q = - \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{2} |e| \kappa \langle r^2 \rangle . \quad (V-22)$$

Les expressions des différentes harmoniques sphériques introduites sont d'après (V - 1) :

$$\begin{aligned}
 Y_1^0 &= \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta, \\
 Y_1^{\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta e^{\pm i\phi}, \\
 Y_2^0 &= \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3\cos^2\theta - 1), \\
 Y_2^{\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}, \\
 Y_2^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}.
 \end{aligned} \tag{V-23}$$

Déterminons $d\mathcal{E}_x$ et $d\mathcal{E}_y$ pour trois positions particulières de la paire d'ions $\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$. Les expressions de $d\mathcal{E}_x$ et $d\mathcal{E}_y$, en unité $\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{K_Q}{2\epsilon_s R^4}$, sont données dans la table V-2 dans les cas où l'ion

Fe^{2+} est sur l'un des trois axes Ox , Oy ou Oz .

Position de Fe^{2+}	$d\mathcal{E}_x$	$d\mathcal{E}_y$
Ox	$3 (\sqrt{6}D_2 - D_0)$	0
Oy	0	$-3(\sqrt{6}D_2 + D_0)$
Oz	$2\sqrt{6} D_1$	0

Table V-2

Évaluons numériquement les variations $d\mathcal{E}_x$ et $d\mathcal{E}_y$ dans les conditions de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} .

Les coefficients a_N , b_N , c_N , d_N des états propres $|E_N\rangle$ écrits sous la forme (V-16) et les valeurs propres E_N pour l'état fondamental de l'ion Cr^{3+} dans l'alumine sont calculés. La matrice relative à l'hamiltonien de spin donné par (I-1) est diagonalisée numériquement en prenant $D' \approx -5,73$ GHz,

$g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,99$, H dans le plan x-z. La table V-3 donne les résultats obtenus pour les orientations désirées $\chi = \chi_c$, relatives à chacune des transitions. Les états propres, $|E_N\rangle$ et $|E_M\rangle$, entre lesquels s'effectue la transition étudiée sont indiqués par une astérisque.

Transition	$ E_N\rangle$	a_N	b_N	c_N	d_N	E_N (GHz)
1-3 champ faible ($\chi_c = 21^\circ$)	$ E_1\rangle^*$	0,093	0,944	0,317	0,017	7,535
	$ E_2\rangle$	-0,050	-0,314	0,946	0,062	4,078
	$ E_3\rangle^*$	0,944	-0,104	0,018	0,002	- 1,734
	$ E_4\rangle$	0,000 ₄	0,004	-0,064	0,998	- 9,879
1-2 ($\chi_c = 62\frac{1}{2}^\circ$)	$ E_1\rangle^*$	0,248	0,775	0,570	0,116	12,332
	$ E_2\rangle^*$	0,437	0,443	-0,738	-0,262	2,866
	$ E_3\rangle$	0,863	-0,441	0,193	0,150	- 3,976
	$ E_4\rangle$	-0,046	0,098	-0,305	0,946	-11,222
2-3 champ fort ($\chi_c = 71^\circ$)	$ E_1\rangle$	-0,283	-0,739	-0,592	-0,155	15,851
	$ E_2\rangle^*$	0,537	0,396	-0,661	-0,343	3,230
	$ E_3\rangle^*$	0,785	-0,505	0,173	0,314	- 6,044
	$ E_4\rangle$	-0,122	0,206	-0,428	0,872	-13,037
3-4 ($\chi_c = 79^\circ$)	$ E_1\rangle$	0,314	0,699	0,607	0,209	23,666
	$ E_2\rangle$	-0,594	-0,358	0,567	0,444	5,057
	$ E_3\rangle^*$	-0,691	0,471	0,005	-0,549	- 9,687
	$ E_4\rangle^*$	-0,268	0,401	-0,557	0,676	-19,036

Table V-3

Le calcul de $d\mathcal{E}_x$ et $d\mathcal{E}_y$ est fait en prenant $\kappa = -1,39 \times 10^{-4}$ (V-15), $\langle r^2 \rangle = 1,435 \text{ u.a.} \cdot (107)$ avec $\text{u.a.} = 0,529 \text{ \AA}$ et les valeurs des coefficients a_N , b_N , c_N et d_N correspondant aux conditions de CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} . Les résultats obtenus, lorsque l'ion Fe^{2+} est placé suivant Ox, Oy ou Oz, sont donnés dans la table V-4 en unité $\frac{10^3}{\epsilon_s R^4} \text{ V m}^{-1}$, la distance R des deux ions étant exprimée en unité de $10 \text{ \AA}$.

Transition de Cr^{3+}	Position de Fe^{2+}	$d\mathcal{E}_x$	$d\mathcal{E}_y$
1-3 champ faible	Ox	3,716	0
	Oy	0	3,367
	Oz	-0,776	0
1-2	Ox	4,861	0
	Oy	0	-3,526
	Oz	-0,525	0
2-3 champ fort	Ox	-1,814	0
	Oy	0	4,046
	Oz	-1,823	0
3-4	Ox	-5,175	0
	Oy	0	3,370
	Oz	2,470	0

Table V-4

Dans le plan x-y les composantes sont voisines de $\frac{3 \times 10^3}{\epsilon_s R^4} \text{ V m}^{-1}$. Pour une constante diélectrique $\epsilon_s \approx 1$ et une distance $\text{Cr}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ de $10 \text{ \AA}$ ($R=1$), la variation du champ électrique au site de l'ion Fe^{2+} due à une transition de Cr^{3+} est de l'ordre de $3 \times 10^3 \text{ V m}^{-1}$. Ce résultat peut être comparé favorablement avec la valeur $2 \times 10^4 \text{ V m}^{-1}$ du champ électrique dans la cavité utilisée par Moore et al. (37).

V - L'HAMILTONIEN D'INTERACTION

Le champ électrique dû au moment quadrupolaire électrique de l'ion Cr^{3+} en un site de l'ion Fe^{2+} entraînera des distorsions du complexe Fe^{2+} .

Nous avons appelé complexe Fe^{2+} , l'ion Fe^{2+} entouré des six ions O^{2-} voisins constituant un octaèdre déformé (figure V-2).

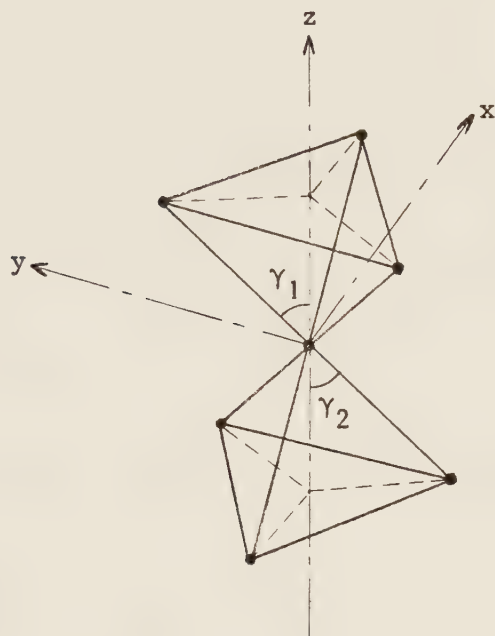


Figure V-2

Les angles γ_1 et γ_2 formés respectivement par l'axe Oz et la droite joignant l'ion Fe^{2+} à l'un des ions O^{2-} du triangle supérieur et du triangle inférieur sont définis avec une bonne approximation par Bates et Dixon (115) :

$$\cos \gamma_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \delta\gamma_{1,2},$$

$$\sin \gamma_{1,2} = \sqrt{\frac{2}{3}} - \sqrt{\frac{1}{3}} \delta\gamma_{1,2}$$

avec :

$$\delta\gamma_1 = 0,145 \pm 0,015,$$

$$\delta\gamma_2 = -0,162 \pm 0,015$$

pour la géométrie du réseau d'alumine.

Nous supposons que les perturbations les plus importantes appliquées au complexe de Fe^{2+} sont celles ayant une symétrie de type E. Dans ce cas,

l'hamiltonien décrivant l'interaction du complexe Fe^{2+} avec un champ électrique interne est donné par Anderson et al. (116) :

$$\mathcal{H}_{\mathbb{E}} = V_E^{\text{Fe}^{2+}} (\hat{Q}_{\theta} E_{\theta}^{L'} + \hat{Q}_{\varepsilon} E_{\varepsilon}^{L'}) \quad . \quad (\text{V-24})$$

$E_{\theta}^{L'}$ et $E_{\varepsilon}^{L'}$ sont les opérateurs orbitaux pour l'ion Fe^{2+} se transformant comme θ et ε à l'intérieur de $L'=1$ (111) .

$\hat{Q}_{\theta}$ et $\hat{Q}_{\varepsilon}$ décrivent les distorsions de type E introduites dans le complexe de Fe^{2+} par la perturbation due au champ électrique de l'ion Cr^{3+} :

$$\hat{Q}_{\theta} = -\sigma_a (\delta\gamma_1 - \delta\gamma_2) \alpha \mathbb{E} / \sqrt{2} \quad ,$$

$$\hat{Q}_{\varepsilon} = -\sigma_b (\delta\gamma_1 - \delta\gamma_2) \beta \mathbb{E} / \sqrt{2} \quad .$$

σ_a et σ_b sont les distances parcourues par chaque ion O^{2-} dans le complexe par unité de champ électrique appliqué extérieurement au cristal suivant les directions respectives $\underline{a}$ et $\underline{b}$.

Le champ électrique $\mathbb{E}$ est par conséquent défini comme le champ qui devrait être appliqué extérieurement au cristal pour produire le champ interne en question. Dans le cas présent, $\mathbb{E}_Q$ est un champ interne et $\mathcal{H}_{\mathbb{E}}$ doit être multiplié par la constante diélectrique du cristal. Ceci annulera tous les effets d'écran introduits par ε_s dans les équations (V-18) et ε_s pourra être remplacé par ε'_s avec $\varepsilon'_s \leq 1$.

$V_E^{\text{Fe}^{2+}}$ est une constante de couplage de l'ion Fe^{2+} aux distorsions du complexe.

Il faut remarquer que $\mathbb{E}_Q$ est le champ électrique au site de l'ion Fe^{2+} et il n'y a aucune raison pour que le champ auquel le complexe entier est soumis soit uniforme et de cette amplitude. Nous ferons cependant cette hypothèse pour simplifier les calculs. Cette approximation est raisonnable lorsque l'ion Fe^{2+} est situé à une distance du site de Cr^{3+} égale à plusieurs fois la dimension du complexe.

L'hamiltonien $\mathcal{H}_E$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_E = C_E (\sigma_a \cdot \alpha_E \cdot E_\theta^{L'} + \sigma_b \cdot \beta_E \cdot E_\varepsilon^{L'})$$

avec :

$$C_E = -\frac{1}{\sqrt{2}} V_E (\delta\gamma_1 - \delta\gamma_2) \quad , \quad (V-25)$$

$$\alpha_E = -\frac{2}{3} \frac{K_Q}{\varepsilon'_R{}^4} \sum_m (-1)^m O_m^{(2)}(S) [(A_m Y_1^{-m+1} - A_{-m} Y_1^{-m-1}) - \frac{5x}{R} Y_2^{-m}] ,$$

(V-26)

$$\beta_E = \frac{2}{3} \frac{K_Q}{\varepsilon'_R{}^4} \sum_m (-1)^m O_m^{(2)}(S) [i (A_m Y_1^{-m+1} + A_{-m} Y_1^{-m-1}) + \frac{5y}{R} Y_2^{-m}]$$

en tenant compte des relations (V-18) et (V-20), et de :

$$E_\theta^{L'} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (L'_z L'_x + L'_x L'_z) + \frac{1}{4} (L_+'^2 + L_-'^2) ,$$

(V-27)

$$E_\varepsilon^{L'} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (L'_z L'_y + L'_y L'_z) + \frac{i}{4} (L_+'^2 - L_-'^2) .$$

$E_\theta^{L'}$ et $E_\varepsilon^{L'}$ s'expriment en fonction des opérateurs $O_m^{(n)}$, sachant que :

$$O_{\pm 1}^{(2)}(L') = \mp \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (L'_z L'_\pm + L'_\pm L'_z) ,$$

$$O_{\pm 2}^{(2)}(L') = \left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} L_\pm'^2 ,$$

$$E_\theta^{L'} = \sqrt{\frac{1}{6}} (O_2^{(2)} - \sqrt{2} O_{-1}^{(2)}) + \sqrt{\frac{1}{6}} (O_{-2}^{(2)} + \sqrt{2} O_1^{(2)}) ,$$

(V-28)

$$E_\varepsilon^{L'} = \frac{i}{\sqrt{6}} (O_2^{(2)} - \sqrt{2} O_{-1}^{(2)}) - \frac{i}{\sqrt{6}} (O_{-2}^{(2)} + \sqrt{2} O_1^{(2)}) .$$

En introduisant les opérateurs $E_+^{L'}$ et $E_-^{L'}$:

$$E_+^{L'} = E_\theta^{L'} + iE_\varepsilon^{L'} = \sqrt{\frac{2}{3}} (O_{-2}^{(2)} + \sqrt{2} O_1^{(2)}) , \quad (V-29)$$

$$E_-^{L'} = E_\theta^{L'} - iE_\varepsilon^{L'} = \sqrt{\frac{2}{3}} (O_2^{(2)} - \sqrt{2} O_{-1}^{(2)}) ,$$

il vient :

$$E_\theta^{L'} = \frac{1}{2} (E_-^{L'} + E_+^{L'}) , \quad (V-30)$$

$$E_\varepsilon^{L'} = \frac{i}{2} (E_-^{L'} - E_+^{L'})$$

avec :

$$E_+^{L'} = \frac{1}{2} [L_-'^2 - \sqrt{2} (L_z' L_+' + L_+' L_z')] , \quad (V-31)$$

$$E_-^{L'} = \frac{1}{2} [L_+'^2 - \sqrt{2} (L_z' L_-' + L_-' L_z')] .$$

$\mathcal{H}_G$ est alors donné par :

$$\mathcal{H}_G = \frac{C_E}{2} (E_-^{L'} (\sigma_a \alpha + i \sigma_b \beta) + E_+^{L'} (\sigma_a \alpha - i \sigma_b \beta)) .$$

Compte tenu des expressions (V-26) de α et β , il s'écrit :

$$\mathcal{H}_G = \frac{-C_E}{3} \frac{K_Q}{\varepsilon_S'^4} \sum_m (-1)^m O_m^{(2)}(S) \left\{ E_-^{L'} ((\sigma_a + \sigma_b) A_m Y_1^{-m+1} + (\sigma_b - \sigma_a) A_{-m} Y_1^{-m-1} - \frac{5}{R} (\sigma_a x + i \sigma_b y) Y_2^{-m}) \right. \\ \left. + E_+^{L'} ((\sigma_a - \sigma_b) A_m Y_1^{-m+1} - (\sigma_b + \sigma_a) A_{-m} Y_1^{-m-1} - \frac{5}{R} (\sigma_a x - i \sigma_b y) Y_2^{-m}) \right\}$$

Posons :

$$F(m, \underline{R}) = (-1)^m (A_m (\sigma_a + \sigma_b) Y_1^{-m+1} + A_{-m} (\sigma_b - \sigma_a) Y_1^{-m-1} - \frac{5}{R} (\sigma_a x + i \sigma_b y) Y_2^{-m}) . \quad (V-32)$$

Il en résulte pour l'expression de l'hamiltonien d'interaction :

$$\mathcal{H}_G = \frac{-C_E K_Q}{3 \varepsilon_S'^4} \left\{ E_-^{L'} \left(\sum_m O_m^{(2)}(S) F(m, \underline{R}) \right) + E_+^{L'} \left(\sum_m O_m^{(2)}(S) F(m, \underline{R}) \right)^* \right\} \quad (V-33)$$

où nous rappelons que $E_+^{L'}$ et $E_-^{L'}$ opèrent à l'intérieur de $L'=1$ pour l'ion

Fe^{2+} et $0_m^{(2)}(S)$ à l'intérieur de $S = \frac{3}{2}$ pour l'ion Cr^{3+} .

D'après les relations (V-22) et (V-25), le coefficient $C_{EQ}/3$ a pour valeur :

$$\frac{C_{EQ}}{3} = \sqrt{\frac{\pi}{10}} (\delta\gamma_1 - \delta\gamma_2) v_E^{\text{Fe}^{2+}} \kappa |e| \langle r^2 \rangle. \quad (\text{V-34})$$

VI - LA PROBABILITE DE TRANSITION

Les notations pour les états initial et final des deux ions en interaction sont celles utilisées dans le chapitre IV-1 (figure IV-1).

La probabilité de transition peut s'écrire (117) :

$$W_x = |\langle E_f, E_l | \mathcal{H}_c | E_i, E_{-l} \rangle|^2 g(v) / \hbar^2 \quad (\text{V-35})$$

où $g(v)$ est la fonction de forme de cross relaxation.

Calculons l'élément de matrice de $\mathcal{H}_c$ donné par l'équation (V-33) entre les états final et initial : $\langle E_f | \langle E_l | \mathcal{H}_c | E_i \rangle | E_{-l} \rangle$.

Le développement de la série dans l'expression de $\mathcal{H}_c$ (V-33) fait apparaître les différentes valeurs de la fonction $F(m, R)$:

$$F(2, R) = \sqrt{5} (\sigma_a + \sigma_b) Y_1^{-1} - \frac{5}{R} (\sigma_a x + i\sigma_b y) Y_2^{-2},$$

$$F(-2, R) = \sqrt{5} (\sigma_b - \sigma_a) Y_1^1 - \frac{5}{R} (\sigma_a x + i\sigma_b y) Y_2^2,$$

$$F(1, R) = -\sqrt{\frac{5}{2}} (\sigma_a + \sigma_b) Y_1^0 + \frac{5}{R} (\sigma_a x + i\sigma_b y) Y_2^{-1},$$

$$F(-1, R) = -\sqrt{\frac{5}{2}} (\sigma_b - \sigma_a) Y_1^0 + \frac{5}{R} (\sigma_a x + i\sigma_b y) Y_2^1,$$

$$F(0, R) = \sqrt{\frac{5}{6}} (\sigma_a + \sigma_b) Y_1^1 + \sqrt{\frac{5}{6}} (\sigma_b - \sigma_a) Y_1^{-1} - \frac{5}{R} (\sigma_a x + i\sigma_b y) Y_2^0.$$

Dans le cas où $\sigma_a = \sigma_b = \sigma$, elles deviennent :

$$\begin{aligned}
F(2, \underline{R}) &= 2\sqrt{5}\sigma Y_1^{-1} - \frac{5\sigma}{R} (x+iy) Y_2^{-2}, \\
F(-2, \underline{R}) &= -\frac{5\sigma}{R} (x+iy) Y_2^2, \\
F(1, \underline{R}) &= -\sqrt{10}\sigma Y_1^0 + \frac{5\sigma}{R} (x+iy) Y_2^{-1}, \\
F(-1, \underline{R}) &= +\frac{5\sigma}{R} (x+iy) Y_2^1, \\
F(0, \underline{R}) &= \sqrt{\frac{10}{3}}\sigma Y_1^1 - \frac{5\sigma}{R} (x+iy) Y_2^0.
\end{aligned} \tag{V-36}$$

En fait σ_a et σ_b dépendent de l'environnement du complexe. Mais nous ferons l'hypothèse $\sigma_a = \sigma_b$ dans le but de simplifier les calculs.

Lorsque la paire $\text{Cr}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ est telle que l'ion Fe^{2+} est situé suivant Ox, Oy ou Oz, la fonction $F(m, \underline{R})$ prend les valeurs données dans la table V-5. Elles sont déterminées en utilisant les expressions des harmoniques sphériques (V-23) :

$F(m, \underline{R})$	Position de Fe^{2+}		
	Ox	Oy	Oz
$F(2, \underline{R})$	$-\frac{\sigma}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$	$i \frac{\sigma}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$	0
$F(-2, \underline{R})$	$-\frac{5\sigma}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$	$i \frac{5\sigma}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$	0
$F(1, \underline{R})$	0	0	$-\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sigma$
$F(-1, \underline{R})$	0	0	0
$F(0, \underline{R})$	$\frac{3\sigma}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}}$	$i \frac{3\sigma}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}}$	0

Table V-5

Au coefficient $\frac{-C_E^K Q}{3\epsilon_s' R^4}$ près, il faut calculer :

$$\langle E_i | \langle E_f | E_-^{L'} \left(\sum_m O_m^{(2)}(S) F(m, \underline{R}) \right) + E_+^{L'} \left(\sum_m O_m^{(2)}(S) F(m, \underline{R}) \right)^* | E_{-1} \rangle | E_i \rangle . \quad (V-37)$$

Pour l'ion Cr^{3+} , les états propres sont écrits sous la forme (V-16). Le calcul de l'élément de matrice (V-37) nous conduit à déterminer $\langle E_f | O_m^{(2)}(S) | E_i \rangle$. En utilisant les expressions (V-19) des $O_m^{(2)}(S)$, nous obtenons :

$$\langle E_f | O_2^{(2)}(S) | E_i \rangle = \frac{3\sqrt{2}}{2} (a_f c_i + b_f d_i) ,$$

$$\langle E_f | O_{-2}^{(2)}(S) | E_i \rangle = \frac{3\sqrt{2}}{2} (a_i c_f + b_i d_f) ,$$

$$\langle E_f | O_1^{(2)}(S) | E_i \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{2} (a_f b_i - c_f d_i) ,$$

$$\langle E_f | O_{-1}^{(2)}(S) | E_i \rangle = \frac{3\sqrt{2}}{2} (a_i b_f - c_i d_f) ,$$

$$\langle E_f | O_0^{(2)}(S) | E_i \rangle = \frac{3}{2} (a_i a_f - b_i b_f - c_i c_f + d_i d_f) .$$

Pour l'ion Fe^{2+} , les états propres sont de la forme :

$$|E_n\rangle = \alpha_n |S'=1, S'_z=1\rangle + \beta_n |S'=1, S'_z=-1\rangle + \gamma_n |S'=1, S'_z=0\rangle . \quad (V-38)$$

Initialement il avait été supposé (44) que l'ion Fe^{2+} était dans un site interstitiel, sans effet Jahn-Teller, où la distorsion trigonale était plus petite que le couplage spin-orbite. Il était alors possible de décrire les états fondamentaux de Fe^{2+} comme $|J'=1, J'_z\rangle$ où $J'=L'+S$. Mais ainsi que nous l'avons dit au chapitre II-2, l'ion Fe^{2+} est dans un site substitutionnel (37). Puisque les hamiltoniens de spin à l'intérieur de $S'=1$ et $J'=1$ sont identiques, il est commode d'utiliser les états $|J'=1, J'_z\rangle$ pour faire les calculs. Il faut passer ensuite aux états corrects S' en incluant l'effet Jahn-Teller (49).

La détermination des états propres de Fe^{2+} , $|J', J'_z\rangle$, dans un champ octaédrique en fonction des kets $|L'_z, S_z\rangle$, où $L'=1$ et $S=2$, est alors nécessaire. Les résultats obtenus pour $|J'=1, J'_z\rangle$ sont :

$$|J'=1, J'_z=1\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} | -1, 2 \rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} | 0, +1 \rangle + \sqrt{\frac{1}{10}} | +1, 0 \rangle ,$$

$$|J'=1, J'_z=0\rangle = \sqrt{\frac{3}{10}} | -1, +1 \rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} | 0, 0 \rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} | +1, -1 \rangle ,$$

$$|J'=1, J'_z=-1\rangle = \sqrt{\frac{1}{10}} | -1, 0 \rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} | 0, -1 \rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} | +1, -2 \rangle .$$

Pour l'état fondamental $J'=1$, le calcul de (V-37) conduit aussi à rechercher $\langle E_1 | E_{\pm}^{L'} | E_{-1} \rangle$. En utilisant les expressions de $E_{\pm}^{L'}$ données par les relations (V-31), on obtient :

$$\langle E_1 | E_{-}^{L'} | E_{-1} \rangle = \frac{1}{10} (\alpha_1 \beta_{-1} + \beta_1 \gamma_{-1} - \gamma_1 \alpha_{-1}) ,$$

$$\langle E_1 | E_{+}^{L'} | E_{-1} \rangle = \frac{1}{10} (-\alpha_1 \gamma_{-1} + \beta_1 \alpha_{-1} + \gamma_1 \beta_{-1}) .$$

Si l'on pose :

$$F'(m, \underline{R}) = F(m, \underline{R}) (\alpha_1 \beta_{-1} + \beta_1 \gamma_{-1} - \gamma_1 \alpha_{-1}) + (-1)^{m_F} F'(-m, \underline{R}) (\alpha_{-1} \beta_1 + \beta_{-1} \gamma_1 - \gamma_{-1} \alpha_1)$$

l'élément de matrice (V-37) est :

$$\begin{aligned} \langle E_1 | \langle E_f | \mathcal{H}_{\mathcal{E}} | E_{-1} \rangle | E_i \rangle = & \frac{-C_E^{KQ}}{10\sqrt{2}R^4 \epsilon_s'} [(a_f c_i + b_f d_i) F'(2, \underline{R}) + (a_i c_f + b_i d_f) F'(-2, \underline{R}) \\ & - (a_f b_i - c_f d_i) F'(1, \underline{R}) + (a_i b_f - c_i d_f) F'(-1, \underline{R}) \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (a_i a_f - b_i b_f - c_i c_f + d_i d_f) F'(0, \underline{R})] . \end{aligned} \quad (V-39)$$

Or Bates et Steggles (49), introduisant l'effet Jahn-Teller, ont montré que les éléments de matrice de $E_{+}^{L'}$ et $E_{-}^{L'}$, entre les états de $Fe^{2+} |S'=1, S'_z\rangle$, sont de la même forme que ceux entre $|J'=1, J'_z\rangle$ mais qu'il y a des facteurs multiplicatifs. Ces facteurs ont été choisis, en faisant une approximation, égaux à 0,5. On peut écrire :

$$\langle S'_z = -1 | E_{+}^{L'} | S'_z = 1 \rangle = 0,5 \langle J'_z = -1 | E_{+}^{L'} | J'_z = 1 \rangle ,$$

$$\langle S'_z = 0 | E_{+}^{L'} | S'_z = \pm 1 \rangle = -0,5 \langle J'_z = 0 | E_{+}^{L'} | J'_z = \pm 1 \rangle$$

avec par définition de $E_{+}^{L'}$ et $E_{-}^{L'}$:

$$(\langle S'_z = -1 | E_{+}^{L'} | S'_z = 1 \rangle)^* = \langle S'_z = 1 | E_{-}^{L'} | S'_z = -1 \rangle .$$

Dans $S'=1$, $F'(m, \underline{R})$ s'écrit :

$$F'(m, \underline{R}) = \frac{1}{2} [F(m, \underline{R}) (\alpha_1 \beta_{-1} - \beta_1 \gamma_{-1} + \gamma_1 \alpha_{-1}) + (-1)^{m_F^*} (-m, \underline{R}) (\alpha_{-1} \beta_1 - \beta_{-1} \gamma_1 + \gamma_{-1} \alpha_1)] . \quad (V-40)$$

Dans ce calcul nous avons supposé que les axes de coordonnées pour les sites des ions Cr^{3+} et Fe^{2+} étaient parallèles. Or, dans le réseau d'alumine tous les sites ne sont pas magnétiquement équivalents. Si deux sites sont magnétiquement équivalents, les composantes x et y d'un champ magnétique appliqué ont le même signe relatif bien que le signe de l'ensemble puisse changer. Réciproquement, si les sites ne sont pas magnétiquement équivalents le signe relatif des deux composantes change. Ceci est aussi vrai pour un champ électrique appliqué. Il en résulte que l'équation (V-40) est valable si les ions Cr^{3+} et Fe^{2+} considérés sont dans des sites qui sont magnétiquement équivalents. S'ils ne le sont pas, $F'(m, \underline{R})$ devient :

$$F'(m, \underline{R}) = \frac{1}{2} [(-1)^{m_F^*} (-m, \underline{R}) (\alpha_1 \beta_{-1} - \beta_1 \gamma_{-1} + \gamma_1 \alpha_{-1}) + F(m, \underline{R}) (\alpha_{-1} \beta_1 - \beta_{-1} \gamma_1 + \gamma_{-1} \alpha_1)] .$$

Mais dans la suite, nous supposons que les deux ions sont dans des sites magnétiquement équivalents.

Calculons dans ces conditions la probabilité de transition W_x dans les cas où la cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec Fe^{2+} se produit, et lorsque l'ion Fe^{2+} est suivant les directions Ox , Oy ou Oz .

Les coefficients α_n, β_n et γ_n des états propres $|E_n\rangle$ écrits sous la forme (V-38) et les valeurs propres E_n pour l'état fondamental de l'ion Fe^{2+} sont alors calculés. Mais les valeurs expérimentales de T_{1m} dans les conditions de CRR étant mesurées au minimum des courbes $T_{1m}(X)$ où les effets de contraintes aléatoires sont faibles et peuvent être négligés, l'état fondamental de Fe^{2+} est décrit par l'hamiltonien de spin effectif donné par l'équation (II-1).

La diagonalisation numérique de la matrice correspondante, en prenant $g = 3,43$ (37) et $D = 4 \text{ cm}^{-1}$ (table IV-3), conduit aux valeurs présentées dans la table V-6.

χ_c (degré)	$ E_n\rangle$	α_n	β_n	γ_n	E_n (GHz)
21	$ E_1\rangle$	0,999 ₉	0,001	0,010	44,714
	$ E_{-1}\rangle$	-0,002	0,999 ₉	0,011	35,313
	$ E_0\rangle$	0,010	0,011	-0,999 ₉	-80,027
62 ^{1/2}	$ E_1\rangle$	0,998	0,034	0,052	44,981
	$ E_{-1}\rangle$	-0,037	0,998	0,052	35,682
	$ E_0\rangle$	0,050	0,054	-0,997	-80,662
71	$ E_1\rangle$	0,994	0,077	0,081	45,375
	$ E_{-1}\rangle$	-0,083	0,994	0,074	36,101
	$ E_0\rangle$	0,075	0,080	-0,994	-81,475
79	$ E_1\rangle$	0,966	0,213	0,150	46,943
	$ E_{-1}\rangle$	-0,229	0,968	0,102	37,259
	$ E_0\rangle$	0,123	0,133	-0,983	-84,203

Table V-6

Les valeurs de la probabilité de cross relaxation W_x en unité

$\frac{3}{5\pi} \left(\frac{\sigma C_E K_Q}{16\epsilon_s \hbar R^4} \right)^2 g(v)$ sont calculées en utilisant ces résultats, ceux de

$F(m, R)$ (table V-5) et ceux de $|E_i\rangle$ et $|E_f\rangle$ (table V-3). Elles sont données dans la table V-7 pour les trois positions particulières de l'ion Fe^{2+} et les quatre transitions de Cr^{3+} .

Transition	Position de Fe^{2+}		
	Ox	Oy	Oz
1-3 champ faible	0,000	0,109	3,902
1-2	0,889	0,455	0,708
2-3 champ fort	0,023	0,791	0,524
3-4	2,958	1,243	0,498

Table V-7

Le coefficient $\frac{3}{5\pi} \left(\frac{\sigma C_E K_Q}{16\epsilon_s \hbar R^4} \right)^2 g(v)$ est déterminé d'après l'équation (V-34).

La constante de couplage $V_E^{Fe^{2+}}$ est calculée à partir de l'expression donnée par Bates et al. (111) :

$$V_E = -3\sqrt{5} \Delta (\beta k_4^E - \frac{6\sqrt{15}}{25} \alpha k_2^E \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle} a^2) / 2a$$

où pour l'ion Fe^{2+} :

$$\alpha = -\frac{2}{21} \quad , \quad \beta = \frac{2}{63} \quad , \quad k_2^E = -3 \quad , \quad k_4^E = 2\sqrt{15} \quad ,$$

$$\langle r^2 \rangle = 1,391 \text{ u.a.} \quad , \quad \langle r^4 \rangle = 4,530 \text{ u.a.} \quad (107) \quad ,$$

$$\Delta \approx 17\,000 \text{ cm}^{-1}$$

et $a \approx 1,91 \text{ \AA}$ (distance moyenne Fe^{2+} - ion O^{2-} du complexe dans l'alumine).

On trouve :

$$V_E^{\text{Fe}^{2+}} \approx 4,852 \times 10^{-9} \text{ J m}^{-1}.$$

Si l'on prend :

$$\sigma \approx 5 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \quad (37),$$

$$\delta\gamma_1 - \delta\gamma_2 = 0,307 \pm 0,03 \quad (115),$$

le coefficient $\frac{3}{5\pi} \left(\frac{\sigma_C^E K_Q}{\epsilon'_s 16\pi R^4} \right)^2 g(\nu)$ devient : $\frac{6,800 \times 10^{10}}{(\epsilon'_s R^4)^2} g(\nu) \text{ s}^{-1}$

où R est exprimée en unité de $10 \text{ \AA}$.

VII - DETERMINATION DU TEMPS DE CROSS RELAXATION

Nous avons vu au chapitre IV-1 que le temps de cross relaxation T_{1x} est donné par :

$$\frac{1}{T_{1x}} = W_x \cdot f(T)$$

où la fonction $f(T)$ a été définie (IV - 6) et calculée.

Afin de faire une estimation numérique de W_x , il est possible de prendre approximativement $g(\nu)$ égal à $(\Delta\nu)^{-1}$ où $\Delta\nu$ est la largeur de raie à mi-hauteur :

$$\Delta\nu = \left(-\frac{\partial\nu}{\partial H} \right) \cdot \Delta H.$$

Or, nous avons montré (chapitre II-2) que la forme du minimum de cross relaxation correspond bien à la forme de la raie de RPA de l'ion Fe^{2+} . Par conséquent, sachant que la variation du champ de résonance de l'ion Fe^{2+} en fonction de l'orientation χ est :

$$h\nu = 2g\beta H \cos\chi = 2g\beta H_0$$

il vient : $(\Delta\nu)^{-1} = \frac{H_0}{\nu \cdot \Delta H \cos\chi}$

où H_0 est la valeur du champ magnétique pour $\chi = 0^\circ$, ν la fréquence de travail égale à 9,3 GHz et $\Delta H \cos \chi$ la largeur de la raie de RPA à mi-hauteur, donnée en Gauss par Bates et al. (44) par l'équation (II-2), soit :

$$\Delta H \cos \chi = 46 + 15 \operatorname{tg} \chi + 3,9 \operatorname{tg}^2 \chi .$$

Les valeurs de $(\Delta \nu)^{-1}$ ainsi obtenues pour chacune des orientations $\chi = \chi_c$ correspondant à la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} sont données dans la table V-8. Nous indiquons également dans cette table les valeurs de $f(T)$ calculées pour $D = 5,8$ K et $T = 4,2$ K. Les valeurs de W_x calculées en prenant la distance de la paire d'ions $\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ égale à 10 Å (c'est-à-dire $R=1$ dans notre système d'unités) sont aussi données pour les trois orientations particulières de la paire d'ions et les quatre transitions de Cr^{3+} .

Transition de Cr^{3+}	$(\Delta \nu)^{-1}$ (10^{-9}s)	$f(T)$	$\frac{W_x}{\epsilon_s} (\text{s}^{-1})$ pour la paire $\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ suivant		
			Ox	Oy	Oz
1-3 champ faible	2,03	0,335	0	15	530
1-2	1,19	0,332	70	36	56
2-3 champ fort	0,87	0,329	1	46	30
3-4	0,47	0,318	93	39	16

Table V-8

La valeur moyenne du temps de cross relaxation T_{1x} , déterminée à partir de la table V-8 avec $\epsilon'_s = 1$, est égale à 26×10^{-3} s. Quand le temps de relaxation T_{1m} est très inférieur au temps de relaxation de l'ion Cr^{3+} seul, $T_{1m} \approx T_{1x}$. Les valeurs de T_{1m} que nous avons mesurées dans le cas de la CRR de l'ion Cr^{3+} avec l'ion Fe^{2+} sont comprises entre $2,5 \times 10^{-3}$ et $20,5 \times 10^{-3}$ s à 4,2 K.

Donc l'estimation de T_{1x} à partir du processus de CRR ainsi envisagé par interaction avec le champ électrique quadrupolaire est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE V - 2

ECHANGE DE PHONON VIRTUEL

Etant donné que le moment quadrupolaire associé aux états électroniques fondamentaux de Cr^{3+} est petit, l'ion Cr^{3+} est faiblement couplé aux phonons du réseau. Le couplage d'un ion Fe^{2+} avec un ion Cr^{3+} par l'émission d'un phonon virtuel en un site, suivie par l'absorption du même phonon en l'autre site, est cependant un autre mécanisme possible pour la CRR. Dans ce cas la forme de raie de cross relaxation correspondrait encore à la raie de RPA de l'ion Fe^{2+} .

Plusieurs auteurs ont écrit l'hamiltonien décrivant ce couplage pour des phonons acoustiques (118). Il est possible, qu'un couplage par phonons optiques soit aussi important (119). Dans le premier cas, la détermination des contributions est faite à partir de deux modes acoustiques longitudinal et transversal lorsque $\delta \ll h\nu_0$, où δ est l'écartement du doublet de Fe^{2+} et ν_0 la fréquence maximum des phonons. Nous utiliserons le calcul de Orbach et Tachiki (118) et ainsi, pour simplifier, nous supposerons que le réseau est cubique et que toutes les masses ioniques sont égales.

I - L'HAMILTONIEN DE COUPLAGE

Afin de faire une comparaison directe avec l'interaction avec le

champ électrique quadrupolaire, nous considérerons seulement le couplage des deux ions aux modes E_g de leur complexe. Nous choisissons de nouveau la paire d'ions $Cr^{3+} - Fe^{2+}$ comme exemple.

L'hamiltonien d'interaction orbite-réseau pour l'ion Fe^{2+} peut alors être écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}_{int}^{Fe^{2+}} = V_E^{Fe^{2+}} (E_{\theta}^{L'} Q_{\theta} + E_{\epsilon}^{L'} Q_{\epsilon}) \quad (V - 41)$$

où $L' = 1$ et Q_{θ} et Q_{ϵ} sont les modes de type θ et ϵ du complexe excité par les phonons du réseau.

Pour l'ion Cr^{3+} , nous avons écrit au chapitre V - 1 (équation (V - 13)) :

$$q_m^{(2)} = -\kappa |e| \langle r^2 \rangle O_m^{(2)}(S).$$

L'opérateur tenseur moment quadrupolaire est réellement défini par :

$$q_m^{(2)} = -\kappa_2 |e| \langle r^2 \rangle O_m^{(2)}(L).$$

Il en résulte :

$$O_m^{(2)}(L) \equiv \frac{\kappa}{\kappa_2} O_m^{(2)}(S).$$

Les opérateurs qui se transforment comme E_{θ} et E_{ϵ} dans L peuvent être remplacés par les mêmes opérateurs dans S multipliés par $\frac{\kappa}{\kappa_2}$. Ce facteur peut être introduit dans $V_E^{Cr^{3+}}$. On peut donc écrire :

$$\mathcal{H}_{int}^{Cr^{3+}} = V_E^{Cr^{3+}} (E_{\theta}^S Q_{\theta} + E_{\epsilon}^S Q_{\epsilon}) \quad (V - 42)$$

où $S = \frac{3}{2}$ et $V_E^{Cr^{3+}}$ est faible (en raison de l'introduction de κ/κ_2).

Les ions Cr^{3+} et Fe^{2+} sont initialement dans les états $|i\rangle$ et $|-1\rangle$. Après le processus d'échange de phonon, les ions sont dans les états $|f\rangle$ et

$|1\rangle$ (figure V - 3)

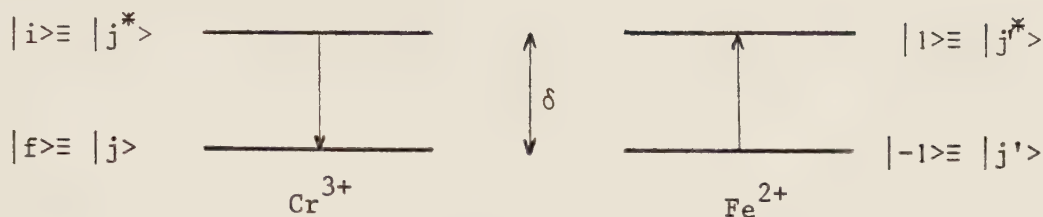


Figure V - 3

Nous supposons que la différence d'énergie δ entre $|j^*\rangle$ et $|j\rangle$ égale celle existant entre $|j'\rangle$ et $|j'^*\rangle$. L'émission et l'absorption de phonons identiques conduit à une interaction ion-ion non nulle seulement dans ce cas. Le phonon de vecteur d'onde $\underline{k}$, de polarisation p , d'état $|n\rangle$ a pour énergie $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega(\underline{k}, p)$.

L'élément de matrice de $\mathcal{H}_{EPV}$, hamiltonien de couplage décrivant l'échange de phonon virtuel, entre les états initial $|I\rangle \equiv |j^*, j', n\rangle$ et final $|F\rangle \equiv |j, j'^*, n\rangle$ est de la forme :

$$\begin{aligned}
 \langle F | \mathcal{H}_{EPV} | I \rangle = & \langle jj'^*n | \mathcal{H}_j | jj'(n-1) \rangle \langle jj'(n-1) | \mathcal{H}_{j'} | j^*j'n \rangle / (\delta + \hbar \omega(\underline{k}, p)) \\
 & + \langle jj'^*n | \mathcal{H}_j | j^*j'^*(n+1) \rangle \langle j^*j'^*(n+1) | \mathcal{H}_{j'} | j^*j'n \rangle / (-\delta - \hbar \omega(\underline{k}, p)) \\
 & + \langle jj'^*n | \mathcal{H}_j | jj'(n+1) \rangle \langle jj'(n+1) | \mathcal{H}_{j'} | j^*j'n \rangle / (\delta - \hbar \omega(\underline{k}, p)) \\
 & + \langle jj'^*n | \mathcal{H}_j | j^*j'^*(n-1) \rangle \langle j^*j'^*(n-1) | \mathcal{H}_{j'} | j^*j'n \rangle / (-\delta + \hbar \omega(\underline{k}, p))
 \end{aligned} \tag{V - 43}$$

où $\mathcal{H}_j \equiv \mathcal{H}_{int}^{Cr^{3+}}$ et $\mathcal{H}_{j'} \equiv \mathcal{H}_{int}^{Fe^{2+}}$ (donnés par les relations (V - 41) et (V - 42)).

Les coordonnées normales Q_θ et Q_ϵ s'expriment en fonction des distorsions axiales du complexe octaédrique $U_x(1) - U_x(4)$, $U_y(2) - U_y(5)$, $U_z(3) - U_z(6)$, (1, 2...6 étant les O^{2-} du complexe suivant les notations habituelles). Le calcul de $\mathcal{H}_{EPV}$, à partir de (V - 43), conduira à une somme sur les modes normaux du réseau.

Afin d'utiliser les résultats de Orbach et Tachiki (118), il est commode en définissant Q_θ et Q_ϵ d'employer un système de coordonnées dans lequel l'axe Z est un axe tétragonal (c'est-à-dire $OX \equiv [100]$, $OY \equiv [010]$, $OZ \equiv [001]$). Les résultats seront, naturellement, indépendants du système de coordonnées choisi. On a :

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} \{ 2 [U_Z(3) - U_Z(6)] - [U_X(1) - U_X(4)] - [U_Y(2) - U_Y(5)] \} , \quad (V - 44)$$

$$Q_\epsilon = \frac{1}{2} \{ [U_X(1) - U_X(4)] - [U_Y(2) - U_Y(5)] \} . \quad (V - 45)$$

Le déplacement $U_\alpha(\ell)$ dans la direction α (où $\alpha \equiv X, Y$ ou Z) d'un ion, de vecteur position $\underline{r}(\ell)$ au site ℓ , peut être écrit sous la forme d'une série de Fourier en fonction des coordonnées normales du réseau $Q(\underline{k}p)$:

$$U_\alpha(\ell) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\underline{k}p} e^\alpha(\underline{k}p) Q(\underline{k}p) e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}(\ell)} \quad (V - 46)$$

où M est la masse du cristal et $e^\alpha(\underline{k}p)$ la $\alpha^{\text{ième}}$ composante du vecteur polarisation unité du phonon.

Pour un réseau de Bravais, les vecteurs de polarisation sont réels, c'est-à-dire :

$$[e^\alpha(\underline{k}p)]^* = e^\alpha(\underline{k}p) .$$

Si l'on choisit :

$$e^\alpha(\underline{k}p) = -e^\alpha(-\underline{k}p),$$

tel que :

$$Q^*(\underline{k}p) = -Q(-\underline{k}p),$$

on peut définir un opérateur annihilation de phonon :

$$b_{\underline{k}p} = \frac{-i}{\sqrt{2\hbar \omega(\underline{k}p)}} [\omega(\underline{k}p) Q(\underline{k}p) - i P(-\underline{k}p)] \quad (V - 47)$$

où $P(-\underline{k}p)$ est le moment conjugué de $Q(-\underline{k}p)$.

Dans ce cas, (V - 46) peut s'écrire :

$$U_{\alpha}(\underline{l}) = i \sum_{\underline{k}p} \left[\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right]^{1/2} e^{\alpha(\underline{k}p)} [b_{\underline{k}p} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}(\underline{l})} - b_{\underline{k}p}^* e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}(\underline{l})}] .$$

(V - 48)

Soient $\underline{r}_j$ le vecteur position de l'ion paramagnétique, a la séparation de cet ion avec le voisin immédiat O^{2-} , $\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{h}$ les vecteurs unitaires dans les directions X, Y, Z, alors :

$$\begin{aligned} \underline{r}(1) &= \underline{r}_j + \underline{i}a , & \underline{r}(4) &= \underline{r}_j - \underline{i}a , \\ \underline{r}(2) &= \underline{r}_j + \underline{j}a , & \underline{r}(5) &= \underline{r}_j - \underline{j}a , \\ \underline{r}(3) &= \underline{r}_j + \underline{h}a , & \underline{r}(6) &= \underline{r}_j - \underline{h}a , \end{aligned}$$

et Q_{θ} (V - 44) devient :

$$Q_{\theta}^j = - \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{\underline{k}p} \left[\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right]^{1/2} (b_{\underline{k}p} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}_j} + b_{\underline{k}p}^* e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}_j}) (2e^Z(\underline{k}p) \sin k_Z a - e^X(\underline{k}p) \sin k_X a - e^Y(\underline{k}p) \sin k_Y a)$$

ou encore :

$$Q_{\theta}^j = - \sum_{\underline{k}p} \left[\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right]^{1/2} (b_{\underline{k}p} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}_j} + b_{\underline{k}p}^* e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}_j}) \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot R_{\underline{k}p}(E_g, \theta) \quad (V - 49)$$

avec :

$$R_{\underline{k}p}(E_g, \theta) = \frac{1}{2} [2e^Z(\underline{k}p) \sin k_Z a - e^X(\underline{k}p) \sin k_X a - e^Y(\underline{k}p) \sin k_Y a] \quad (V - 50)$$

De même Q_{ε} (V - 45) s'écrit :

$$Q_{\varepsilon}^j = - \sum_{\underline{k}p} \left[\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right]^{1/2} (b_{\underline{k}p} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}_j} + b_{\underline{k}p}^* e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}_j}) (e^X(\underline{k}p) \sin k_X a - e^Y(\underline{k}p) \sin k_Y a)$$

ou encore :

$$Q_{\varepsilon}^j = - \sum_{\underline{k}p} \left[\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right]^{1/2} (b_{\underline{k}p} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}_j} + b_{\underline{k}p}^* e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}_j}) \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot R_{\underline{k}p}(E_g, \varepsilon) \quad (V - 51)$$

avec :

$$R_{\underline{k}p}(E_g, \varepsilon) = \frac{\sqrt{3}}{2} [e^X(\underline{k}p) \sin k_X a - e^Y(\underline{k}p) \sin k_Y a] . \quad (V - 52)$$

Explicitons $\mathcal{H}_{\text{int}}^{\text{Cr}^{3+}}$ et $\mathcal{H}_{\text{int}}^{\text{Fe}^{2+}}$ dans (V-43). Pour la commodité des calculs, posons :

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{\text{Cr}^{3+}} \equiv \mathcal{H}_j = V_E^j (E_\theta^j Q_\theta^j + E_\varepsilon^j Q_\varepsilon^j)$$

et :

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{\text{Fe}^{2+}} \equiv \mathcal{H}_{j'} = V_E^{j'} (E_\theta^{j'} Q_\theta^{j'} + E_\varepsilon^{j'} Q_\varepsilon^{j'}) .$$

Les coordonnées normales Q_θ et Q_ε étant orthogonales, la sommation sur $\underline{k p}$ du produit $Q_\theta Q_\varepsilon$ est nulle (12). Donc :

$$\mathcal{H}_{\text{EPV}} = \mathcal{H}_{\text{EPV}}^\theta + \mathcal{H}_{\text{EPV}}^\varepsilon .$$

1 - Calcul de $\mathcal{H}_{\text{EPV}}^\theta$

Si l'on considère la contribution des modes Q_θ , l'équation (V-43) devient :

$$\begin{aligned} \langle F | \mathcal{H}_{\text{EPV}}^\theta | I \rangle &= V_E^j V_E^{j'} \langle j j' |^* n | E_\theta^j Q_\theta^j | j j' (n-1) \rangle \langle j j' (n-1) | E_\theta^j Q_\theta^j | j^* j' n \rangle / (\delta + \hbar \omega(\underline{k p})) \\ &+ V_E^j V_E^{j'} \langle j j' |^* n | E_\theta^j Q_\theta^j | j^* j'^* (n+1) \rangle \langle j^* j'^* (n+1) | E_\theta^j Q_\theta^j | j^* j' n \rangle / (-\delta - \hbar \omega(\underline{k p})) \\ &+ V_E^j V_E^{j'} \langle j j' |^* n | E_\theta^j Q_\theta^j | j j' (n+1) \rangle \langle j j' (n+1) | E_\theta^j Q_\theta^j | j^* j' n \rangle / (\delta - \hbar \omega(\underline{k p})) \\ &+ V_E^j V_E^{j'} \langle j j' |^* n | E_\theta^j Q_\theta^j | j^* j'^* (n-1) \rangle \langle j^* j'^* (n-1) | E_\theta^j Q_\theta^j | j^* j' n \rangle / (-\delta + \hbar \omega(\underline{k p})) \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} \langle F | \mathcal{H}_{\text{EPV}}^\theta | I \rangle &= \langle j j' |^* | V_E^j V_E^{j'} E_\theta^j E_\theta^{j'} | j j'^* \rangle \\ &\left[\frac{1}{\delta + \hbar \omega(\underline{k p})} (\langle n | Q_\theta^{j'} | n-1 \rangle \langle n-1 | Q_\theta^j | n \rangle - \langle n | Q_\theta^j | n+1 \rangle \langle n+1 | Q_\theta^{j'} | n \rangle) \right. \\ &\left. + \frac{1}{\delta - \hbar \omega(\underline{k p})} (\langle n | Q_\theta^{j'} | n+1 \rangle \langle n+1 | Q_\theta^j | n \rangle - \langle n | Q_\theta^j | n-1 \rangle \langle n-1 | Q_\theta^{j'} | n \rangle) \right] . \end{aligned}$$

En utilisant l'équation (V-49) et en sachant que les opérateurs

annihilation b et création b^* sont tels que :

$$\langle n|b|n+1\rangle = \sqrt{n+1}$$

et :

$$\langle n|b^*|n-1\rangle = \sqrt{n} ,$$

il vient :

$$\begin{aligned} \langle F|\mathcal{H}_{EPV}^{\theta}|I\rangle &= \langle jj'^*|V_E^j V_E^{j'} E_{\theta}^j E_{\theta}^{j'}|jj'^*\rangle \sum_{\underline{k}p} \left\{ \left(\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right) \cdot \frac{4}{3} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta) \right. \\ &\quad \times \left[- \frac{e^{i\underline{k} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_{j'})}}{\delta + \hbar\omega(\underline{k}p)} + \frac{e^{-i\underline{k} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_{j'})}}{\delta - \hbar\omega(\underline{k}p)} \right] \left. \right\} . \end{aligned}$$

En posant :

$$\underline{r}_{jj'} = \underline{r}_j - \underline{r}_{j'} ,$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle F|\mathcal{H}_{EPV}^{\theta}|I\rangle &= \langle jj'^*|V_E^j V_E^{j'} E_{\theta}^j E_{\theta}^{j'}|jj'^*\rangle \sum_{\underline{k}p} \left\{ \left(\frac{\hbar}{2M\omega(\underline{k}p)} \right) \cdot \frac{4}{3} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta) \right. \\ &\quad \times \frac{2}{\delta^2 - \hbar^2 \omega^2(\underline{k}p)} \left(\hbar\omega(\underline{k}p) \cos \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'} - i\delta \sin \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'} \right) \left. \right\} . \end{aligned}$$

Mais $\sin \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta)$ est impair en $\underline{k}$. Sa sommation sur $\underline{k}p$ est alors nulle. D'où :

$$\begin{aligned} \langle F|\mathcal{H}_{EPV}^{\theta}|I\rangle &= \langle jj'^*|\{V_E^j V_E^{j'} E_{\theta}^j E_{\theta}^{j'} \cdot \frac{4a^2}{3} \cdot \sum_{\underline{k}p} \left(\frac{\hbar^2}{Ma^2} \cdot \frac{1}{\delta^2 - \hbar^2 \omega^2(\underline{k}p)} \right. \right. \\ &\quad \times \left. \left. \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'}) \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta) \right) \right\} |jj'^*\rangle . \end{aligned}$$

En multipliant le deuxième membre de l'équation par $\langle n|n\rangle = 1$, il vient :

$$\mathcal{H}_{EPV}^{\theta} = V_E^j V_E^{j'} E_{\theta}^j E_{\theta}^{j'} \cdot \frac{4a^2}{3} \cdot \sum_{\underline{k}p} \left[\frac{\hbar^2}{Ma^2} \cdot \frac{1}{\delta^2 - \hbar^2 \omega^2(\underline{k}p)} \cdot \cos(\underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'}) \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta) \right] .$$

Si l'on utilise le modèle de Debye tel que :

$$\omega(\underline{k}_p) = v_p \cdot k \quad \text{et} \quad k_\delta^p = \frac{\delta}{\hbar v_p}$$

où v_p est la vitesse du son suivant la polarisation p , $\mathcal{H}_{EPV}^\theta$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_{EPV}^\theta = -v_E^j v_E^{j'} E_\theta^j E_\theta^{j'} \cdot \frac{4a^2}{3} \cdot \sum_p \frac{1}{Ma^2 v_p^2} \sum_{\underline{k}} \frac{\cos \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'}}{k^2 - (k_\delta^p)^2} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta) .$$

Si l'on pose :

$$\sum_p J_{\theta,p} = -\frac{4a^2}{3} \sum_p \frac{1}{Ma^2 v_p^2} \sum_{\underline{k}} \frac{\cos \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'}}{k^2 - (k_\delta^p)^2} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \theta) ,$$

l'expression de $\mathcal{H}_{EPV}^\theta$ devient :

$$\mathcal{H}_{EPV}^\theta = v_E^j v_E^{j'} \sum_p J_{\theta,p} E_\theta^j E_\theta^{j'} .$$

2 - Calcul de $\mathcal{H}_{EPV}^\varepsilon$

Par un calcul analogue au précédent, la contribution des modes Q_ε conduit à :

$$\mathcal{H}_{EPV}^\varepsilon = -v_E^j v_E^{j'} E_\varepsilon^j E_\varepsilon^{j'} \cdot \frac{4a^2}{3} \sum_p \frac{1}{Ma^2 v_p^2} \sum_{\underline{k}} \frac{\cos \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'}}{k^2 - (k_\delta^p)^2} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \varepsilon) .$$

En posant :

$$\sum_p J_{\varepsilon,p} = -\frac{4a^2}{3} \sum_p \frac{1}{Ma^2 v_p^2} \sum_{\underline{k}} \frac{\cos \underline{k} \cdot \underline{r}_{jj'}}{k^2 - (k_\delta^p)^2} \cdot R_{\underline{k}p}^2(E_g, \varepsilon)$$

on obtient :

$$\mathcal{H}_{EPV}^\varepsilon = v_E^j v_E^{j'} \sum_p J_{\varepsilon,p} E_\varepsilon^j E_\varepsilon^{j'} .$$

3 - Expression de $\mathcal{H}_{\text{EPV}}$

L'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_{\text{EPV}}$ est :

$$\mathcal{H}_{\text{EPV}} = V_{\text{E}}^{\text{j}} V_{\text{E}}^{\text{j}'} \sum_{\text{p}} (J_{\theta, \text{p}} E_{\theta}^{\text{j}} E_{\theta}^{\text{j}'} + J_{\varepsilon, \text{p}} E_{\varepsilon}^{\text{j}} E_{\varepsilon}^{\text{j}'}),$$

ou encore avec $\text{j} \equiv \text{ion Cr}^{3+}$ et $\text{j}' \equiv \text{ion Fe}^{2+}$

$$\mathcal{H}_{\text{EPV}} = V_{\text{E}}^{\text{Cr}^{3+}} V_{\text{E}}^{\text{Fe}^{2+}} \sum_{\text{p}} (J_{\theta, \text{p}} E_{\theta}^{\text{L}'} E_{\theta}^{\text{S}} + J_{\varepsilon, \text{p}} E_{\varepsilon}^{\text{L}'} E_{\varepsilon}^{\text{S}}). \quad (\text{V-53})$$

Pour deux ions placés suivant l'axe tétragonal OZ, Orbach et Tachiki ont évalué $J_{\theta, \text{p}}$ et $J_{\varepsilon, \text{p}}$, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, pour les modes longitudinaux ℓ et transversaux t_1 et t_2 des phonons dans le cas où $a \ll r_{\text{jj}}$, $\delta < \hbar v_0$ et $r_{\text{jj}} < v_{\text{p}} \tau_{\text{p}}$ où τ_{p} est la durée de vie du phonon k_{δ}^{p} .

En posant :

$$F_1^{\text{p}} = ((k_{\delta}^{\text{p}})^2 \cos(k_{\delta}^{\text{p}} r_{\text{jj}}) / r_{\text{jj}}),$$

$$F_2^{\text{p}} = (k_{\delta}^{\text{p}} \sin(k_{\delta}^{\text{p}} r_{\text{jj}}) / (r_{\text{jj}})^2),$$

$$F_3^{\text{p}} = (\cos(k_{\delta}^{\text{p}} r_{\text{jj}}) / (r_{\text{jj}})^3),$$

$$F_4^{\text{p}} = (\sin(k_{\delta}^{\text{p}} r_{\text{jj}}) / k_{\delta}^{\text{p}} (r_{\text{jj}})^4),$$

$$F_5^{\text{p}} = \{(1 - \cos(k_{\delta}^{\text{p}} r_{\text{jj}})) / (k_{\delta}^{\text{p}})^2 (r_{\text{jj}})^5\},$$

on obtient :

$$J_{\theta, \ell} = \frac{-a^2}{3\pi \rho v_{\ell}^2} (F_1^{\ell} - 6F_2^{\ell} - 24F_3^{\ell} + 54F_4^{\ell} - 54F_5^{\ell}),$$

$$J_{\theta, t_1} = 0,$$

$$J_{\theta, t_2} = \frac{-3a^2}{2\pi \rho v_t^2} (F_2^t + 5F_3^t - 12F_4^t + 12F_5^t),$$

et :

$$J_{\epsilon, \ell} = \frac{-a^2}{\pi \rho v_{\ell}^2} (-F_3^{\ell} + 3F_4^{\ell} - 3F_5^{\ell}),$$

$$J_{\epsilon, t_1} = \frac{-a^2}{4\pi \rho v_t^2} (F_2^t + F_3^t),$$

$$J_{\epsilon, t_2} = \frac{-a^2}{4\pi \rho v_t^2} (F_2^t + 5F_3^t - 12F_4^t + 12F_5^t),$$

où ρ est la masse volumique du cristal d'alumine.

On se place dans le cas où la distance entre les deux ions

$$r_{jj}, = R \ll \frac{1}{k_{\delta}^p}, \text{ de sorte que } \cos(k_{\delta}^p r_{jj},) \approx 1, \sin(k_{\delta}^p r_{jj},) \approx k_{\delta}^p r_{jj},,$$

$$1 - \cos k_{\delta}^p r_{jj}, \approx \frac{1}{2} (k_{\delta}^p)^2 r_{jj},^2.$$

On a donc :

$$\sum_p (J_{\theta, p} + J_{\epsilon, p}) = + \frac{3a^2}{2\pi \rho R^3} \left(\frac{1}{v_t^2} - \frac{1}{v_{\ell}^2} \right). \quad (V-54)$$

Ce résultat est indépendant du système d'axes choisi.

Dans cette expression, les constantes ont pour valeur :

$$a = 1,91 \text{ \AA} \quad (\text{distance moyenne } Fe^{2+}\text{-ion } O^{2-} \text{ le plus proche}),$$

$$\rho = 4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \quad (\text{masse volumique du cristal}),$$

$$v_{\ell} = 10,8 \times 10^3 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{vitesse du son dans le mode longitudinal}) \quad (120)(121),$$

$$v_t \approx 6,35 \times 10^3 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{vitesse du son dans le mode transversal}) \quad (120)(121).$$

Or les relations (V-28) et (V-30) permettent d'exprimer d'une part E_{θ}^S et E_{ϵ}^S en fonction des opérateurs $O_m^{(2)}(S)$ et d'autre part $E_{\theta}^{L'}$ et $E_{\epsilon}^{L'}$ en fonction des opérateurs $E_+^{L'}$ et $E_-^{L'}$.

Dans ces conditions, l'hamiltonien relatif à l'échange de phonon virtuel s'écrit :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{EPV} = \frac{V_E^{Fe^{2+}} V_E^{Cr^{3+}}}{2\sqrt{6}} \sum_p \{ & E_-^{L'} ((O_2^{(2)}(S) - \sqrt{2} O_{-1}^{(2)}(S)) (J_{\theta,p} - J_{\epsilon,p}) \\
& + (O_{-2}^{(2)}(S) + \sqrt{2} O_1^{(2)}(S)) (J_{\theta,p} + J_{\epsilon,p})) \\
& + E_+^{L'} ((O_2^{(2)}(S) - \sqrt{2} O_{-1}^{(2)}(S)) (J_{\theta,p} + J_{\epsilon,p}) \\
& + (O_{-2}^{(2)}(S) + \sqrt{2} O_1^{(2)}(S)) (J_{\theta,p} - J_{\epsilon,p})) \} \}
\end{aligned}
\tag{V-55}$$

où les opérateurs et états électroniques sont pour un système dont l'axe Oz est le long de l'axe trigonal.

II - COMPARAISON AVEC L'INTERACTION AVEC LE CHAMP ELECTRIQUE QUADRUPOLAIRE

Nous nous proposons de comparer les deux processus de CRR envisagés : échange de phonon virtuel et interaction avec le champ électrique quadrupolaire. Pour cela nous allons calculer les deux hamiltoniens $\mathcal{H}_{EPV}$ et $\mathcal{H}_E$ dans des conditions bien particulières.

Nous supposons que la paire $Cr^{3+} - Fe^{2+}$ se trouve le long de l'axe tétragonal OZ. De plus nous considérerons la CRR dans le cas de la transition 1-3 champ faible de Cr^{3+} pour laquelle il y a un petit mélange des états fondamentaux de l'ion ($\chi_c = 21^\circ$). Nous admettrons ainsi, pour faire un calcul approché, que la transition s'effectue entre les états $|\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ de Cr^{3+} et $|-1\rangle \rightarrow |1\rangle$ de Fe^{2+} .

Pour un tel exemple, le calcul de la probabilité de transition entre les états final et initial des deux ions conduit à déterminer l'élément de matrice $\langle \frac{3}{2} | \langle 1 | \mathcal{H}_{EPV} | -1 \rangle | \frac{1}{2} \rangle$.

Compte tenu des formules de définition des opérateurs $O_m^{(2)}(S)$ (V-19) et $E_{\pm}^{L'}$ (V-31) et sachant que $O_m^{(2)}(S)$ opèrent à l'intérieur de $S = \frac{3}{2}$ pour Cr^{3+} et $E_{\pm}^{L'}$ opèrent à l'intérieur de $L'=1$ pour Fe^{2+} , on a :

$$\langle \frac{3}{2} \mid 0_{\pm 2}^{(2)}(S) \mid \frac{1}{2} \rangle = 0 ,$$

$$\langle \frac{3}{2} \mid 0_{-1}^{(2)}(S) \mid \frac{1}{2} \rangle = 0 ,$$

$$\langle 1 \mid E_{+}^{L'} \mid -1 \rangle = 0 ,$$

Il en résulte, avec les hypothèses ainsi faites, que les seuls termes qui interviendront dans l'hamiltonien $\mathcal{H}_{EPV}$ (V-55) seront :

$$\mathcal{H}'_{EPV} = \frac{V_E^{Fe^{2+}} V_E^{Cr^{3+}}}{\sqrt{12}} \sum_p E_{-}^{L'} O_1^{(2)}(S) (J_{\theta,p} + J_{\varepsilon,p})$$

et d'après (V-54), donnant $\sum_p (J_{\theta,p} + J_{\varepsilon,p})$:

$$\mathcal{H}'_{EPV} = - \frac{V_E^{Fe^{2+}} V_E^{Cr^{3+}}}{\sqrt{12}} \cdot \frac{3a^2}{2\pi\rho R^3} \cdot \frac{v_t^2 - v_\ell^2}{v_\ell^2 v_t^2} E_{-}^{L'} O_1^{(2)}(S) . \quad (V-56)$$

Dans les mêmes conditions de CRR, l'hamiltonien $\mathcal{H}'_{\mathcal{E}}$ relatif à l'interaction avec le champ électrique quadrupolaire (V-33) aura pour seuls termes intervenant dans le calcul de la probabilité de transition :

$$\mathcal{H}'_{\mathcal{E}} = - \frac{C_E K_Q}{3\varepsilon'_R{}^4} E_{-}^{L'} O_1^{(2)}(S) F(1, \underline{R}) \quad (V-57)$$

où $F(1, \underline{R})$ est donnée dans le système (V-36) avec Oz suivant l'axe trigonal. Il devient, dans le cas où Oz est suivant l'axe tétragonal :

$$F(1, \underline{R}) = \frac{2\sigma}{3} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \quad (\text{en supposant } \sigma_a = \sigma_b = \sigma) .$$

En tenant compte de l'expression (V-34) donnant $\frac{C_E K_Q}{3}$, on obtient :

$$\frac{\mathcal{H}'_{EPV}}{\mathcal{H}'_{\mathcal{E}}} = \frac{3\sqrt{3} (V_E^{Cr^{3+}} a) (v_t^2 - v_\ell^2) a R \varepsilon'_s}{4\pi\rho v_\ell^2 v_t^2 (\delta\gamma_1 - \delta\gamma_2) \kappa |e| \langle r^2 \rangle \sigma} . \quad (V-58)$$

L'amplitude de ce rapport est difficile à déterminer avec certitude

car la valeur de tous les paramètres introduits n'est pas connue exactement.
En prenant :

$$\sigma \approx 5 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \quad (37) ,$$

$$\varepsilon'_s \approx 1 ,$$

$$R = 10 \text{ \AA} ,$$

il vient :

$$\frac{\mathcal{H}'_{\text{EPV}}}{\mathcal{H}'_{\text{g}}} = 1 \quad \text{si } (V_E^{\text{Cr}^{3+}} a) = 0,130 \text{ cm}^{-1} .$$

Mais $(V_E^{\text{Cr}^{3+}} a)$ pourrait être estimé à partir du tenseur G mesuré par exemple par Dobrov(122) qui trouvait $|G_{14}| = 1,56 \text{ cm}^{-1}$ et $|G_{33}| = 5,86 \text{ cm}^{-1}$. La relation (V-58) est obtenue après de nombreuses approximations. En particulier, l'expression calculée pour $\mathcal{H}'_{\text{g}}$ n'est pas valable pour R très petit. De plus, il faudrait connaître réellement la variation du moment quadrupolaire de Cr^{3+} .

Les résultats obtenus ici montrent que les deux processus : interaction avec le champ électrique quadrupolaire et échange de phonon virtuel peuvent contribuer à la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} .

CONCLUSION

Dans les conditions considérées au paragraphe II du chapitre V - 2, la probabilité de CRR par interaction avec le champ électrique quadrupolaire est proportionnelle à $|F(1, R) C_E K_Q / 3\epsilon_s R^4 \hbar|^2 g(\nu)$. Ce terme est égal à $3,58 \times 10^{12} g(\nu) \cdot s^{-1}$ pour $R = 10 \text{ \AA}$ et $g(\nu)$ étant exprimé en seconde. Il doit être multiplié par le carré de l'élément de matrice de $E_{-1}^{L'} 0_1^{(2)}(S)$ entre les états initial et final des deux ions. Une valeur similaire peut être obtenue pour la probabilité de CRR par échange de phonon virtuel.

La probabilité de CRR par interaction magnétique dipôle-dipôle est proportionnelle à $|g_1 g_2 \beta^2 / R^3 \hbar|^2 g'(\nu)$, soit à environ $1,05 \times 10^{17} g'(\nu) \cdot s^{-1}$ pour $R = 10 \text{ \AA}$ et des valeurs de g_1 et g_2 voisines de 2 pour les deux ions considérés, $g'(\nu)$ étant exprimé en seconde. Ce terme est environ 10^5 fois supérieur à celui calculé ci-dessus. Il est donc évident que la CRR est dominée par l'interaction magnétique dipôle-dipôle quand cette dernière est active. Mais si l'élément de matrice de cette interaction, entre les états initial et final, a une valeur très faible la probabilité de CRR par interaction magnétique dipôle-dipôle peut devenir petite devant la probabilité de CRR par interaction avec le champ électrique quadrupolaire et celle par échange de phonon virtuel et ces deux dernières interviennent dans la CRR. Elles sont responsables de la CRR avec des ions tels que Fe^{2+} , V^{3+} ou V^{4+} .

Dans le cas de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{3+} , la cross relaxation a lieu par interaction magnétique dipôle-dipôle et le temps de cross relaxation est très petit. Dans ces conditions il faut noter que la constante de temps la plus longue de réapparition du signal de relaxation pour Cr^{3+} , T_{1m} , ne fait pas intervenir T_{1x} (123). Mais pour la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} ou V^{3+}

(interaction avec le champ électrique quadrupolaire et échange de phonon virtuel) T_{lx} est supérieur au temps de relaxation de l'ion non-Kramers, T_{lN} , et T_{lm} dépend de T_{lx} ainsi que nous l'avons écrit dans les quatrième et cinquième parties.

Conclusion

La cross relaxation résonnante de Cr^{3+} avec des ions connus dans l'alumine a été mise en évidence. Des minimums du temps de relaxation mesuré pour l'ion Cr^{3+} , T_{1m} , ont été observés en de nombreux croisements de raies de Cr^{3+} avec celles de Fe^{3+} dans les rubis dopés au fer et au fer et au silicium. Dans le cas d'ions tels que V^{4+} ($3d^1$), V^{3+} ($3d^2$), Fe^{2+} ($3d^6$), Ni^{3+} ($3d^7$) et Ni^{2+} ($3d^8$) des minimums de T_{1m} , en général très marqués, se produisent à toutes les intersections des raies de ces ions avec celles de Cr^{3+} .

Les résultats obtenus avec Fe^{2+} ont montré qu'il était possible de détecter par cross relaxation résonnante des ions assez fortement couplés au réseau, même si leurs concentrations sont très faibles. Il est plus facile de déceler la présence de la plupart des ions mentionnés ci-dessus par CRR avec Cr^{3+} que par RPE classique. Nous comptons utiliser cette méthode de détection par CRR pour étudier d'autres ions $3d^n$ connus ou non encore connus dans l'alumine. Des ions de référence différents de Cr^{3+} ou de Fe^{3+} peuvent être choisis. Nous espérons aussi travailler avec d'autres monocristaux que ceux d'alumine.

Une étude détaillée des processus de cross relaxation multi-spins a permis de mettre en évidence un minimum très marqué de T_{1m} de Cr^{3+} attribuable à un mécanisme de cross relaxation non harmonique à trois spins.

Des effets dus à la CRR d'un ion impureté avec une fréquence de Cr^{3+} différente de celle de la transition étudiée ont été observés.

Nous avons ensuite considéré le cas où la transition de l'ion "relaxant vite" se produit à l'intérieur d'un niveau excité à quelques cm^{-1} du niveau le plus bas. Nous avons montré qu'une analyse de la dépendance en température du temps de relaxation de l'ion de référence dans les conditions d'égalité des fréquences de résonance des deux ions en interaction pouvait constituer une méthode de mesure d'écartements de niveaux de quelques cm^{-1} . Les valeurs obtenues ainsi pour les ions V^{3+} et Fe^{2+} sont en excellent accord avec celles attendues. Ces deux exemples sont un test pour notre méthode, puisque D était connu pour ces deux ions. La spectroscopie en infra-rouge est souvent utilisée pour mesurer les séparations entre les niveaux des ions paramagnétiques dans les cristaux. Quand les écartements sont de l'ordre de 5cm^{-1} , les expériences sont difficiles techniquement. La méthode de mesure de D par CRR est simple et peut être utilisable dans le cas où la concentration de l'ion relaxant vite est de quelques 10^{-6} . Une amélioration de l'appareillage avec traitement numérique du signal doit permettre d'augmenter de façon importante la précision des résultats.

La CRR de Cr^{3+} (ion Kramers) avec Fe^{2+} , V^{3+} (ions non-Kramers, transition $\Delta M_S = 2$) ou V^{4+} ($g_{\perp} \approx 0$) ne peut être expliquée par l'interaction magnétique dipôle-dipôle. Un nouveau mécanisme est proposé, l'interaction avec le champ électrique quadrupolaire : quand l'ion Cr^{3+} effectue une transition, la réorientation de son moment électrique quadrupolaire entraîne une transition de l'ion relaxant vite induite par le champ électrique. Dans le cas de la CRR de Cr^{3+} avec Fe^{2+} des calculs ont été faits. Ils ont montré que le champ électrique, dû au moment quadrupolaire de l'ion Cr^{3+} au site de l'ion Fe^{2+} , est du même ordre de grandeur que celui existant dans une cavité au cours des expériences de RPE induite par le champ électrique et que les valeurs calculées pour le temps de cross relaxation par ce nouveau mécanisme sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Mais l'échange de phonon virtuel pourrait aussi interpréter la cross relaxation de Cr^{3+} avec Fe^{2+} (V^{3+} ou V^{4+}). Ce mécanisme est aussi considéré.

Une comparaison quantitative de l'interaction avec le champ électrique quadrupolaire et du couplage par phonon virtuel est difficile. Mais d'après les calculs effectués jusqu'ici il est possible de conclure que les deux processus ont une contribution importante dans la CRR.

Bibliographie

- 1 - FEHER, G. et SCOVIL, H.E.D. - Phys. Rev. 105, 760 (1957).
- 2 - LARSON, G.H. et JEFFRIES, C.D. - Phys. Rev. 145, 311 (1966).
- 3 - ZVEREV, G.M., PROKHOROV, A.M. et SCHEVCHENKO, A.K. - Sov. Phys., Solid St. 4, 2297 (1963).
- 4 - NISIDA, Y. - J. Phys. Soc. Japan 20, 1390 (1965).
- 5 - DUCLAUX, A.M. - Ann. Phys., Paris 3, 89 (1968).
- 6 - DONOHO, P.L. - Phys. Rev. 133, A 1080 (1964).
- 7 - GESCHWIND, S. et REMEIK, J.P. - Phys. Rev. 122, 757 (1961).
- 8 - MANENKOV, A.A. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 1, 611 (1955).
- 9 - CHANG, W.S. et SIEGMAN, A.E. - Tech. Rep. 156, 2, Stanford Electr. Lab. (1959)
- 10 - SCHULZ DU BOIS, E.O. - BSTJ 38, 271 (1959).
- 11 - KRONIG, R. - Physica 4, 33 (1939).
- 12 - VAN VLECK, J.H. - Phys. Rev. 57, 426 (1940).
- 13 - HEMPHILL, R.B. et DONOHO, P.L. - Low Temperature Physics : Proc. 8 th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Butterworths (1962).
- 14 - PESKOVATSKII, S.A. - Phys. Stat. Solidi (b) 44, 551 (1971).
- 15 - STANDLEY, K.J. et VAUGHAN, R.A. - Phys. Lett. 10, 33 (1964).
- 16 - STANDLEY, K.J. et VAUGHAN, R.A. - Phys. Rev. 139, A 1275 (1965).
- 17 - STANDLEY, K.J. et VAUGHAN, R.A. - Electron Spin Phenomena in Solids , London, A. Hilger (1969).

- 18 - GILL, J.C. - Proc. Phys. Soc. 79, 58 (1962).
- 19 - MASON, P.R. et THORP, J.S. - Phys. Rev. 157, 191 (1967).
- 20 - LEES, R.A., MOORE, W.S. et STANDLEY, K.J. - Proc. Phys. Soc. 91, 105 (1967).
- 21 - BATES, C.A., BENTLEY, J.P., LEES, R.A. et MOORE, W.S. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 2, 1970 (1969).
- 22 - BATES, C.A. et JASPER, R.F. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, 2330 (1971), 4, 2341 (1971).
- 23 - BLOEMBERGEN, N., SHAPIRO, S., PERSHAN, P.S. et ARTMAN, J.O. - Phys. Rev. 114, 445 (1959).
- 24 - GEUSIC, J.E. - Phys. Rev. 118, 129 (1960).
- 25 - MIMS, W.B. et Mc GEE, J.D. - Phys. Rev. 119, 1233 (1960).
- 26 - MANENKOV, A.A. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 15, 54 (1962).
- 27 - SCHUMACHER, R.T. - Phys. Rev. 112, 837 (1958).
- 28 - KORNIENKO, L.S. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 6, 126 (1958).
- 29 - KORNIENKO, L.S. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 13, 1120 (1961).
- 30 - LEWINER, J. et MEIJER, P.H.E. - Phys. Rev. 1, 2950 (1970).
- 31 - LEWINER, J. et MEIJER, P.H.E. - J. Res. Nat. Bur. Stand. 73 A, 241 (1969).
- 32 - SYMMONS, H.F. et BOGLE, G.S. - Proc. Phys. Soc. 79, 468 (1962).
- 33 - VASSON, A. - Thèse d'Université, Clermont-Ferrand (1968).
- 34 - BOGLE, G.S. et SYMMONS, H.F. - Proc. Phys. Soc. 73, 531 (1959).
- 35 - PACE, J.H., SAMPSON, D.F. et THORP, J.S. - Proc. Phys. Soc. 77, 257 (1961).
- 36 - PESKOVATSKII, S.A. et SHULGA, V.M. - Phys. Stat. Solidi 49, K 215 (1972).
- 37 - MOORE, W.S., BATES, C.A. et AL-SHARBATI, T.M. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 6, L209 (corrigenda L 277) (1973).
- 38 - STEVENS, K.W.H. et WALSH, D. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 1, 1554 (1968).

- 39 - LEWINER, J., MEIJER, P.H.E. et WIGMORE, J.K. - Phys. Rev. 185, 546 (1969).
- 40 - GANAPOL'SKII, E.M. - Sov. Phys., Solid St. 12, 2095 (1971).
- 41 - LOW, W. et WEGER, M. - Phys. Rev. 118, 1130 (1960).
- 42 - BATES, C.A. et DIXON, J.M. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 2, 2225 (1969).
- 43 - BATES, C.A., JONES, S.C., RAMPTON, V.W. et STEGGLES, P. - Proc. XVII Congr. AMPERE ed. V. HOVI (Amsterdam : North Holland) 482 (1973).
- 44 - BATES, C.A., JONES, S.C., RAMPTON, V.W. et STEGGLES, P. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 5, L 136 (1972 a).
- 45 - RAOULT, G., GAVAIX, A., VASSON, A. et VASSON, A.M. - C.R. Acad. Sci., Paris 272, 619 (1971 a)
- 46 - RAOULT, G., GAVAIX, A., VASSON, A. et VASSON, A.M. - Phys. Rev. B4, 3849 (1971 b).
- 47 - RAOULT, G., GAVAIX, A., VASSON, A. et VASSON, A.M. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, 3297 (1971 c).
- 48 - ANDERSON, B.R. et CHALLIS, L.J. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 6, L 266 (1973).
- 49 - BATES, C.A. et STEGGLES, P. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 8, 2283 (1975).
- 50 - ZVEREV, G.M. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 7, 707 (1958).
- 51 - ZVEREV, G.M. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 11, 330 (1960).
- 52 - ZVEREV, G.M. et PROKHOROV, A.M. - Sov. Phys., JETP 13, 714 (1961).
- 53 - FONER, S. et LOW, W. - Phys. Rev. 120, 1585 (1960).
- 54 - VINOGRADOV, E.A., IRISOVA, N.A., MANDEL'SHTAM, T.S., PROKHOROV, A.M. et SHMAONOV, T.A. - Sov. Phys., JETP Lett. 4, 252 (1966).
- 55 - SAUZADE, M., PONTNAU, J., LESAS, P. et SILHOUETTE, D. - Phys. Lett. 19, 617 (1966).
- 56 - PONTNAU, J. et ADDE, R. - Proc. XVIII Congr. AMPERE ed. E.R. ANDREW, C.A. BATES et P.S. ALLEN (Nottingham : Nottingham Organizing Committee) 133 (1974).

- 57 - PONTNAU, J. et ADDE, R. - J. Phys. Chem. Solids 36, 1023 (1975).
- 58 - PONTNAU, J. et ADDE, R. - C.R. Acad. Sci., Paris 280 B, 301 (1975).
- 59 - PRYCE, M.L.H. et RUNCIMAN, W.A. - Discuss. Faraday Soc. 26, 34 (1958).
- 60 - SAKATSUME, S. et TSUJIKAWA, I. - J. Phys. Soc. Japan 19, 1080 (1964).
- 61 - SCOTT, W.D. et STURGE, M.D. - Phys. Rev. 146, 262 (1966).
- 62 - JOYCE, R.R. et RICHARDS, P.L. - Phys. Rev. 179, 375 (1969).
- 63 - BRUMAGE, W.H., QUADE, C.R. et LIN, C.C. - Phys. Rev. 131, 949 (1963).
- 64 - SMITH, A.R. et MIRES, R.W. - Phys. Rev. 172, 265 (1968).
- 65 - ARNOLD, D.J., SMITH, A.R. et MIRES, R.W. - Phys. Rev. B1, 2355 (1970).
- 66 - GUERMEUR, R., JOFFRIN, J.P., LEVELUT, A. et PENNE, J. - Phys. Rev. 187, 1153 (1969).
- 67 - GANAPOL'SKII, E.M. - Sov. Phys. Solid St. 11, 3095 (1970).
- 68 - ABOU-GHANTOUS, M. - Thèse de spécialité, Grenoble (1972).
- 69 - DYNES, R.C. et NARAYANAMURTI, V. - Phys. Rev. B6, 143 (1972).
- 70 - KINDER, H. - Phys. Rev. Lett. 28, 1564 (1972).
- 71 - RAHMAN, H.A. et RUNCIMAN, W.A. - J. Phys. C. : Solid St. Phys. 4, 1576 (1971).
- 72 - ABOU-GHANTOUS, M., BATES, C.A. et GOODFELLOW, L.C. - J. Phys. Chem. Solids 37, 1059 (1976).
- 73 - CHALLIS L.J. et WILLIAMS F.I.B. - Proc. 2nd Int. Conf. on Phonon Scattering in Solids, Nottingham (Plenum) 202 (1976).
- 74 - LAMBE, J. et KIKUCHI, C. - Phys. Rev. 118, 71 (1960).
- 75 - DRANOV, L.N., KICHIGIN, D.A. et CHERNINA, E.A. - Sov. Phys., Solid St. 12, 2220 (1971).
- 76 - DRANOV, L.N., KICHIGIN, D.A. et CHERNINA, E.A. - Sov. Phys., Solid St. 13, 1246 (1971).
- 77 - WONG, J.Y., BERGGREN, M.J. et SCHAWLOW, A.L. - J. Chem. Phys. 49, 835 (1968).
- 78 - ABOU-GHANTOUS, M., DISDIER, F. et LOCATELLI, M. - Phys. Lett. 39 A, 53 (1972).

- 79 - ABOU-GHANTOUS, M et BATES, C.A. - Proc. 1 st Int. Conf. on Phonon Scattering in Solids (1972).
- 80 - DE GOER, A.M. et DEVISMES, N. - J. Phys. Chem. Solids 33, 1785 (1972).
- 81 - MACFARLANE, R.M., WONG, J.T. et STURGE, M.D. - Phys. Rev. 166, 250 (1968).
- 82 - ABOU-GHANTOUS M. - Thèse d'Etat, Grenoble (1974).
- 83 - HAM, F.S. - Phys. Rev. 166, 307 (1968).
- 84 - ENGLMAN, R. - The Jahn Teller Effect in Molecules and Crystals (New-York : Wiley) (1972).
- 85 - GESCHWIND, S. et REMEIKA, J.P. - J. Appl. Phys. suppl. to 33, 370 (1962).
- 86 - HOCHLI, U. et MULLER, K.A. - Phys. Rev. Lett. 12, 730 (1964).
- 87 - MULLER, K.A. - Proc. XIV Congr. AMPERE Ljubljana (Amsterdam : North Holland) 192 (1967).
- 88 - STURGE, M.D., KRAUSE, J.T., GYORGY, E.M., LECRAW, R.C. et MERRITT, F.R. - Phys. Rev. 155, 218 (1967).
- 89 - DE GOER, A.M., DEVISMES, N. et RIVALLIN, J. - Int. Conf. on Phonon Scattering in Solids (France : Service de Documentation du CEN) 260 (1972).
- 90 - LOCATELLI, M. et DE GOER, A.M. - Solid St. Commun. 14, 111 (1974).
- 91 - ABOU-GHANTOUS, M., BATES, C.A., CLARK, J.A., FLETCHER, J.R., JAUSSAUD, P.C. et MOORE, W.S. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 7, 2707 (1974 a).
- 92 - ABOU-GHANTOUS, M., BATES, C.A., FLETCHER, J.R. et JAUSSAUD, P.C. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 8, 3641 (1975).
- 93 - HAM, F.S. - Electron Paramagnetic Resonance ed. S. GESCHWIND (New-York : Plenum) 1 (1972).
- 94 - MARSHALL, S.A., KIKUCHI, T.T. et REINBERG, A.R. - Phys. Rev. 125, 453 (1962).
- 95 - VASSON, A.M., VASSON, A., GAVAIX, A., YALCIN, T.S., STEGGLES, P., MOORE, W.S. et BATES, C.A. - J. Phys., Paris 35, L 73 (1974).

- 96 - BATES, C.A., GAVAIX, A., STEGGLES, P., VASSON, A. et VASSON, A.M. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 8, 2300 (1975).
- 97 - GAVAIX, A., VASSON, A., VASSON, A.M., BATES, C.A. et STEGGLES, P. - J. Phys. Chem. Solids 37, 1051 (1976).
- 98 - BATES, C.A., GAVAIX, A., STEGGLES, P., VASSON, A. et VASSON, A.M. - Proc. XVIII Congr. AMPERE ed. E.R. ANDREW, C.A. BATES et P.S. ALLEN (Nottingham : Nottingham Organizing Committee) 417, (1974).
- 99 - SUGIHARA, K. - J. Phys. Soc. Japan 14, 1231 (1959).
- 100 - BATES, C.A., MOORE, W.S., AL-SHARBATI, T.M., STEGGLES, P., GAVAIX, A., VASSON, A. et VASSON, A.M. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 7, L 83 (1974 b).
- 101 - MARGENAU, H. et MURPHY, G.M. - The Mathematics of Physics and Chemistry (New York : Van Nostrand) (1956).
- 102 - HUTCHINGS, M.T. - Solid St. Phys. 16, 227 (1964).
- 103 - RACAH, G. - Phys. Rev. 62, 438 (1942).
- 104 - STEVENS, K.W.H. - Proc. Phys. Soc. A 65, 209 (1952).
- 105 - SMITH, D. et THORNLEY, J.H.M. - Proc. Phys. Soc. 89, 779 (1966).
- 106 - BLEANEY, B. et STEVENS, K.W.H. - Rep. Prog. Phys. 16, 108 (1953).
- 107 - MICHEL-CALENDINI, F.M.O. et KIBLER, M.R. - Theor. Chim. Acta 10, 367 (1968).
- 108 - BIRGENEAU, R.J. - Can. J. Phys. 45, 3761 (1967).
- 109 - STEVENS, K.W.H. - Rep. Prog. Phys. 30, 189 (1967).
- 110 - CAOLA, M.J. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 3, 27 (1970).
- 111 - BATES, C.A., CHANDLER, P.E. et STEVENS, K.W.H. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, 2017 (1971).
- 112 - ABRAGAM, A. et BLEANEY, B. - Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford : Clarendon Press) (1970).
- 113 - RIMMER, D.E., JOHNSTON, D.F. - Proc. Phys. Soc. 89, 943 (1966).
- 114 - PESKOVATSKII, S.A. - Phys. Stat. Solidi 40, 347 (1970 a), 40, 359 (1970 b).

- 115 - BATES, C.A. et DIXON J.M. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 2, 2209 (1969).
- 116 - ANDERSON, R.S., BATES, C.A. et JAUSSAUD, P.C. - J. Phys. C : Solid St. Phys. 5, 3397 (1972 a).
- 117 - YARIV, A. - Quantum Electronics (New York : Wiley) 58 (1967).
- 118 - ORBACH, R. et TACHIKI, M. - Phys. Rev. 158, 524 (1967).
- 119 - BAKER, J.M. - Rep. Prog. Phys. 34, 109 (1971).
- 120 - BERNSTEIN, B.T. - J. Appl. Phys. 34, 169 (1963).
- 121 - WACHTMAN, J.B., TEFFT, W.E., LAM, D.G. et STINCHFIELD, R.P. - J. Res. Nat. Bur. Stand. 64 A, 213 (1960).
- 122 - DOBROV, W. - Phys. Rev. 134 A, 734 (1964).
- 123 - MOORE, C.A. et SATTEN, R.A. - Phys.Rev. B7, 1753 (1973).

ANNEXE

ANNEXE A III - 1

CROSS RELAXATION MULTI-SPINS

OBSERVATION A 9,3 GHz DE L'EFFET DES PROCESSUS DE CRMS METTANT EN

JEU JUSQU'A CINQ SPINS SUR LES COURBES $T_{1m}(\chi)$ DES TRANSITIONS 1 - 3

CHAMP FAIBLE, 1 - 3 CHAMP FORT, 1 - 2, 2 - 3 CHAMP FAIBLE ET 3 - 4

Les courbes $T_{1m}(\chi)$ sont tracées pour les rubis purs Ve 250, Ve 110, Ve 70, VP 91 et VP 53 sur les figures A III - 1 à A III - 5.

Transition 1_3 champ faible

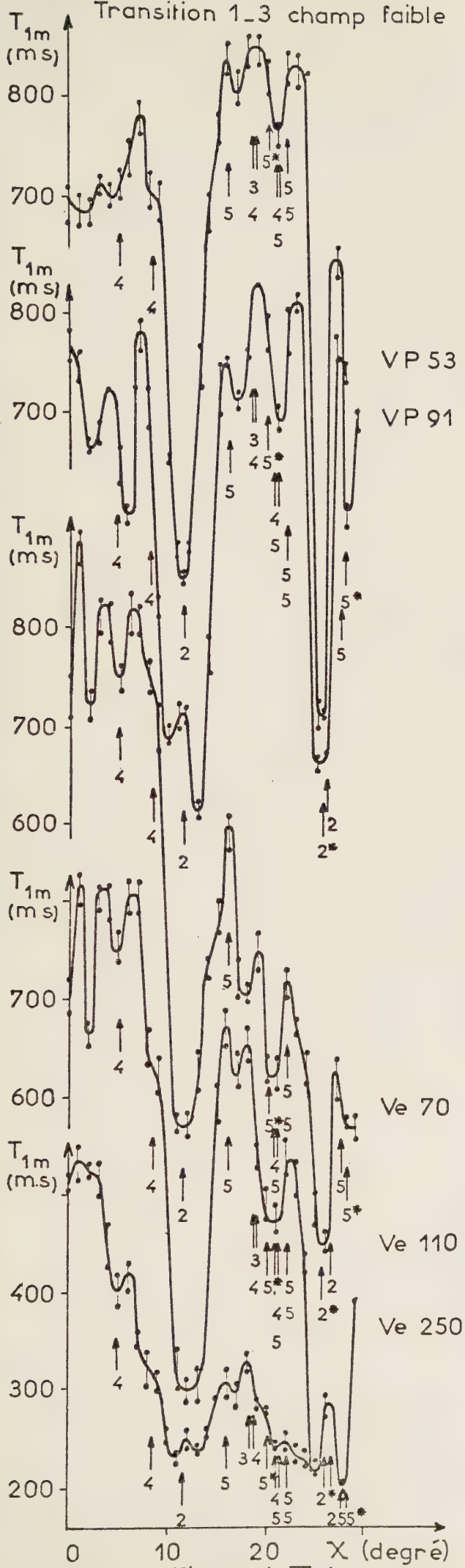


Figure A III_1

Transition 1_3 champ fort

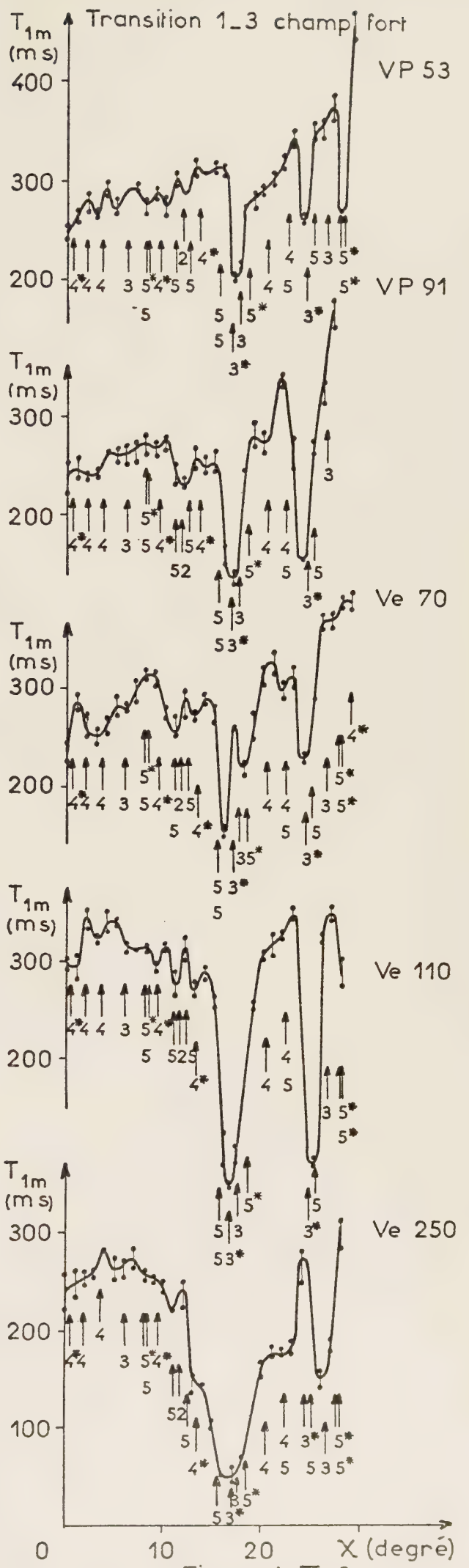


Figure A III_2

Transition 1.2

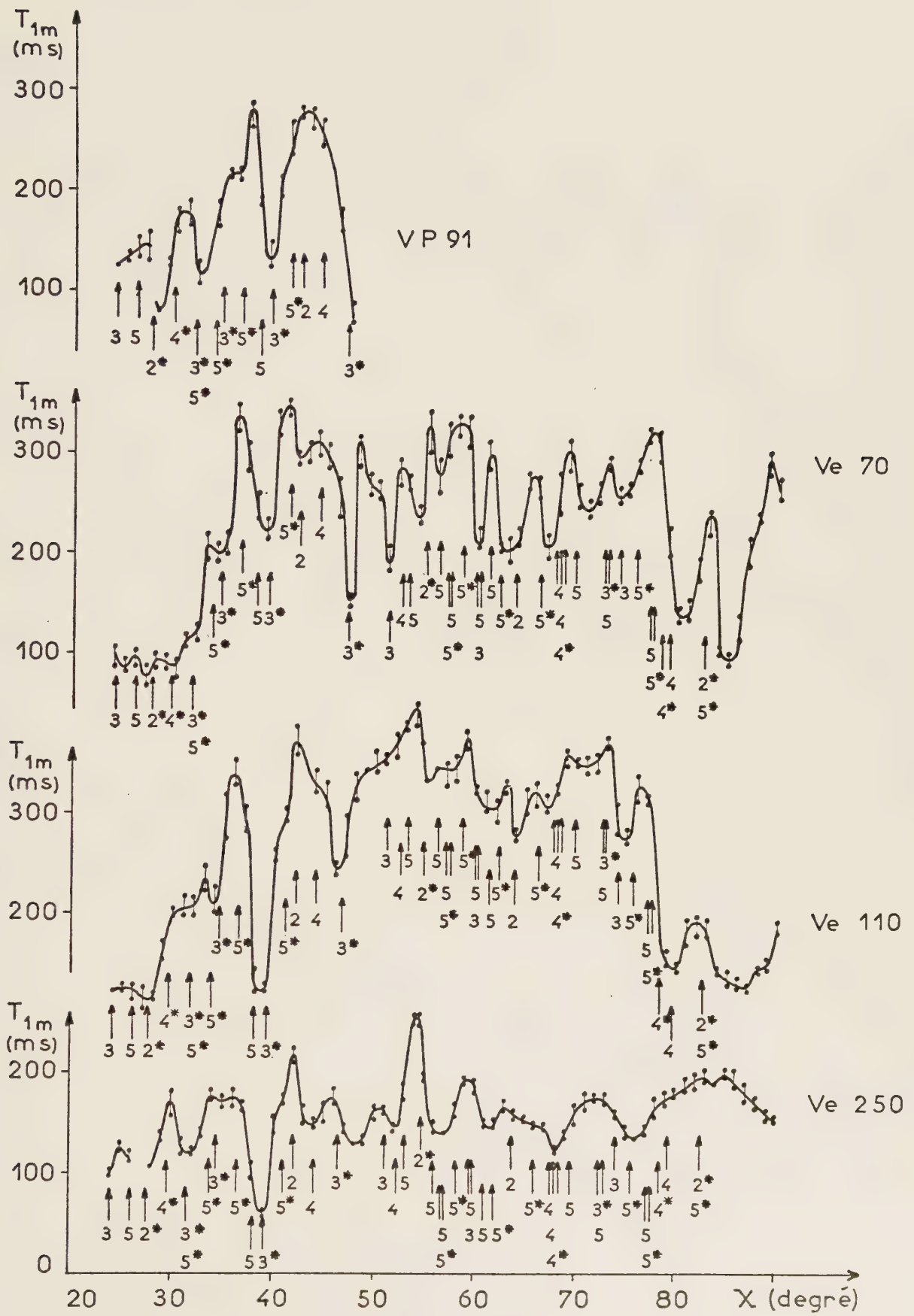


Figure A III - 3

Transition 2-3 champ faible

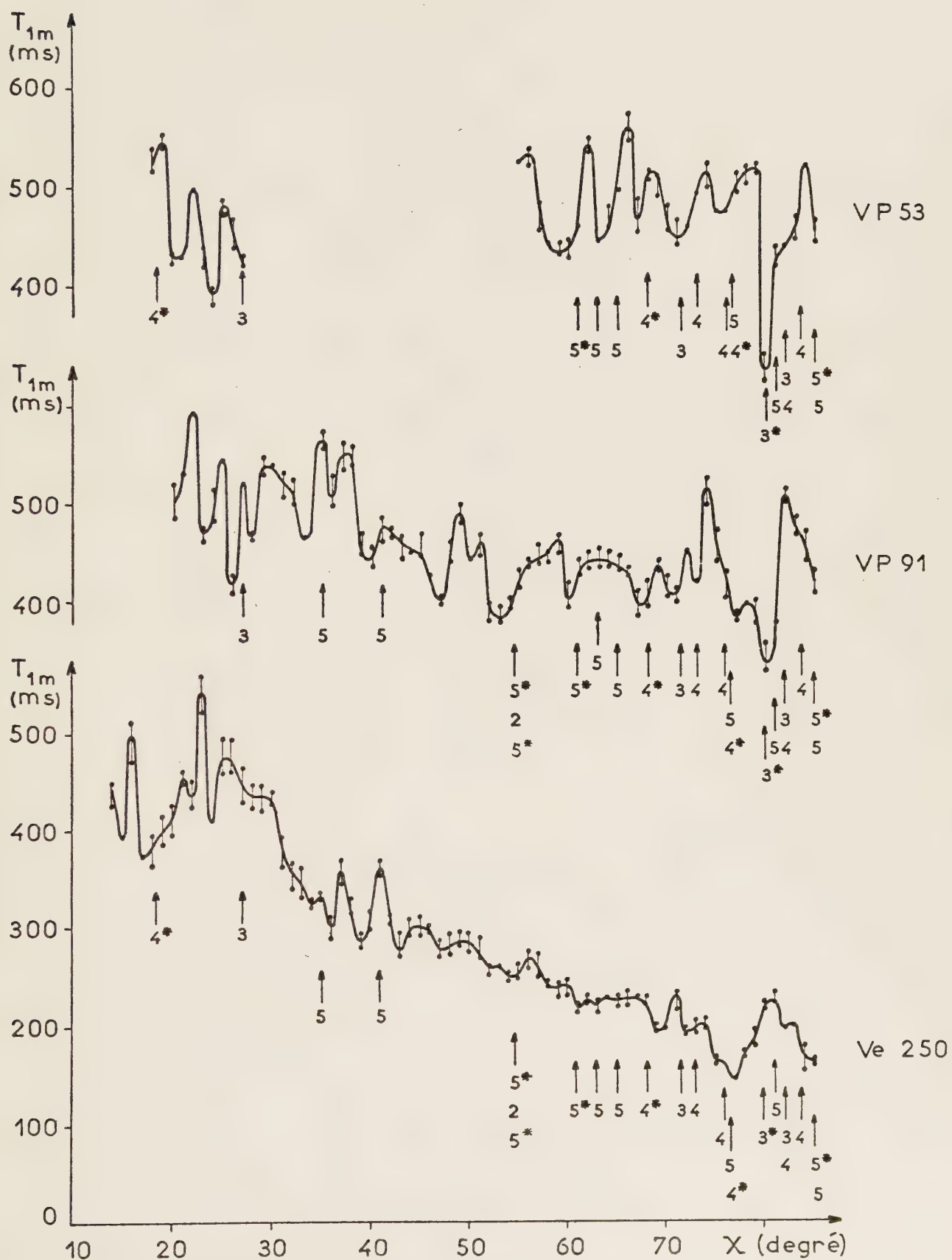


Figure A III_4

Transition 3_4

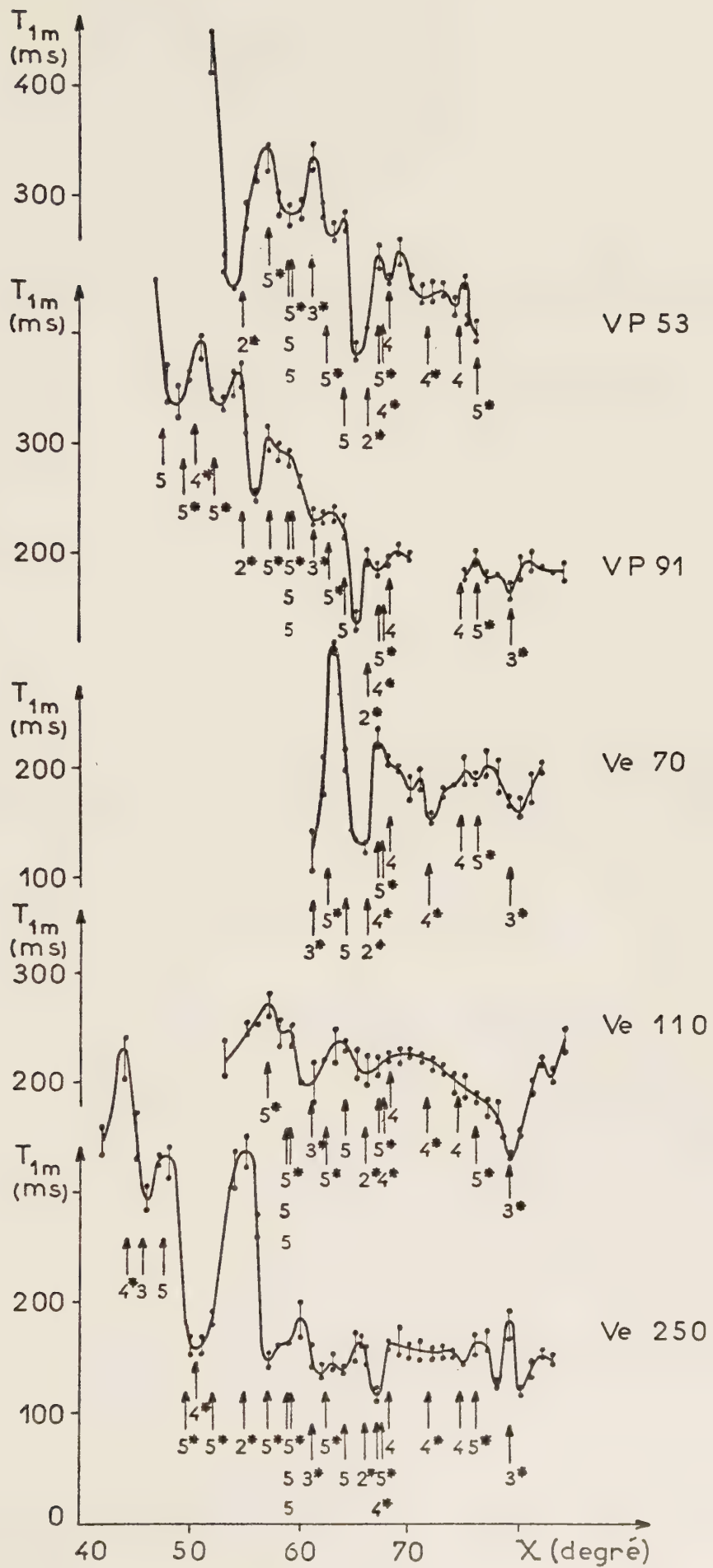


Figure A III - 5

ANNEXE A III - 2

CROSS RELAXATION RESONNANTE AVEC UNE FREQUENCE DIFFERENTE DE CELLE DE LA TRANSITION ETUDIEE

I. - CRR DE Ni^{3+} OU DE Ni^{2+} AVEC UNE FREQUENCE DE Cr^{3+} DIFFERENTE DE CELLE
DE LA TRANSITION ETUDIEE. PROCESSUS A TROIS SPINS FAISANT INTERVENIR
 Cr^{3+} ET Ni^{3+} OU Ni^{2+}

1 - Observation à 9,3 GHz de l'effet des processus : $\nu_{ij} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \neq \nu_m$

$$\nu_{ij} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}, 2\nu_{ij} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}, \nu_{ij} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \neq \nu_m, \nu_{ij} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \text{ et}$$

$2\nu_{ij} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ sur les courbes $T_{lm}(\chi)$ des transitions 1 - 3 champ

fort, 1 - 2, 2 - 3 champ faible, 2 - 3 champ fort et 3 - 4

Les courbes $T_{lm}(\chi)$ sont tracées pour quatre rubis dopés au nickel II 2^*Ni , III 3^*Ni , III Ni a et III Ni Mg sur les figures A III - 6 à A III - 10.

2 - Etude à 9,3 GHz des processus non considérés dans le chapitre III - 2.

Evolution des minimums lorsque la fréquence variea - Transition 1 - 3 champ fort

$$- 2\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 9 \text{ } 3/4^\circ)$$

Ce mécanisme se produit au croisement de la raie 1 - 3 champ fort avec la raie isotrope de Ni^{3+} de sorte que nous ne pouvons conclure.

$$- 2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 11 \text{ } 1/4^\circ) \text{ et } 2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 12^\circ)$$

A 9,3 GHz, ces deux processus se produisent sur le flanc du minimum dû à la CRR de Ni^{3+} avec la fréquence de la transition étudiée. La figure A III - 6 montre qu'ils peuvent donner une déformation de ce minimum pour les deux échantillons les plus concentrés en ions Ni^{3+} (III 3 Ni a et III Ni Mg). Un tel effet peut également être remarqué sur la figure III - 18 pour le rubis III 4 Ni a.

$$- 2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 23^\circ) \text{ et } \nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 26 \text{ } 1/2^\circ)$$

Ils sont proches du minimum dû à $2\nu_{13} = \nu_{24}$ et à $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$. Mais dans les cristaux II 2 * Ni et III 3 * Ni, $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ affecte très peu le minimum de CRMS (figure A III - 6). Le rubis III 3 * Ni, contenant Ni^{2+} , est étudié à 8,8, 9,3 et 9,62 GHz dans la région où ces mécanismes peuvent agir (figure A III - 11).

Les valeurs de χ correspondant aux processus envisagés à ces différentes fréquences sont données dans la table A III - 1.

A 9,62 GHz, $\nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ se produit à $\chi = 27^\circ$. Pour cet angle, la figure A III - 11 montre un minimum de faible amplitude. Il est à côté d'un minimum plus important dû à $2\nu_{13} = \nu_{24}$ (et à $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$). Nous ne pouvons conclure pour $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$.

Transition 1_3 champ fort

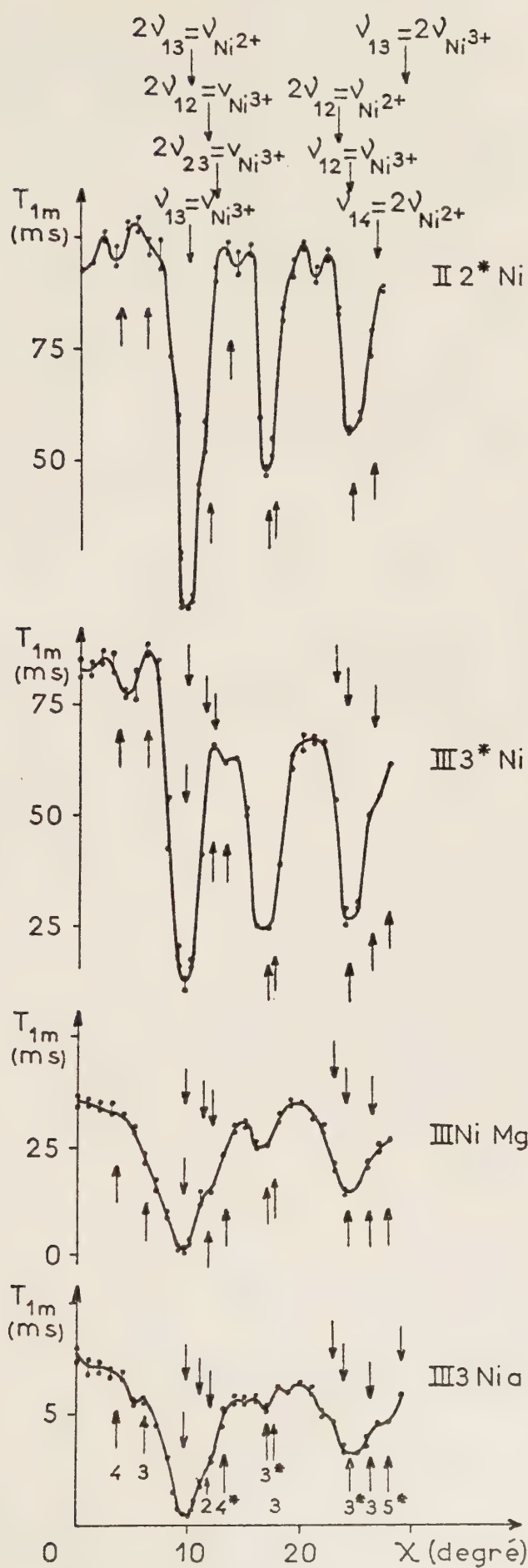


Figure A III_6

Transition 1-2

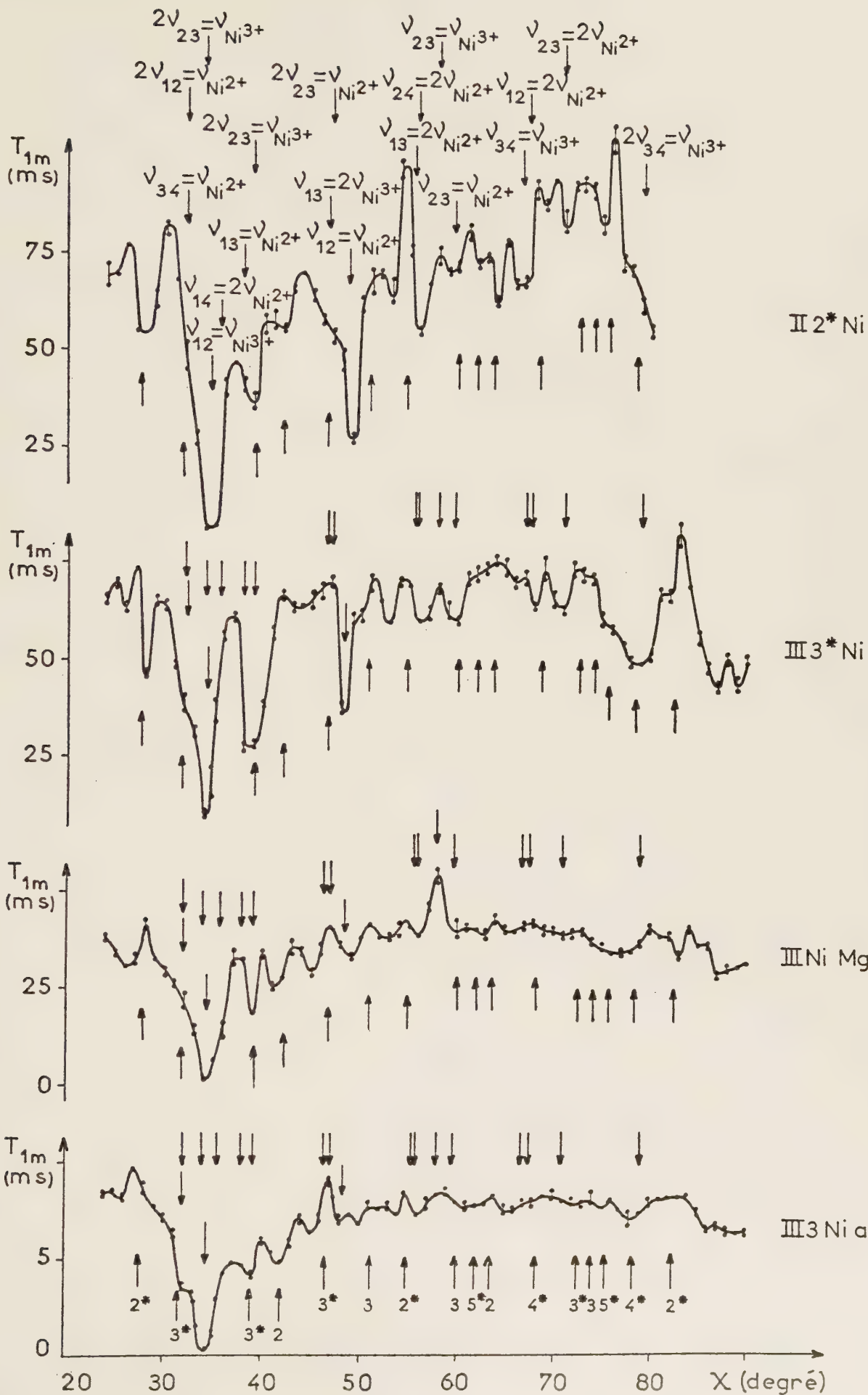


Figure A III_7

Transition 2_3 champ faible

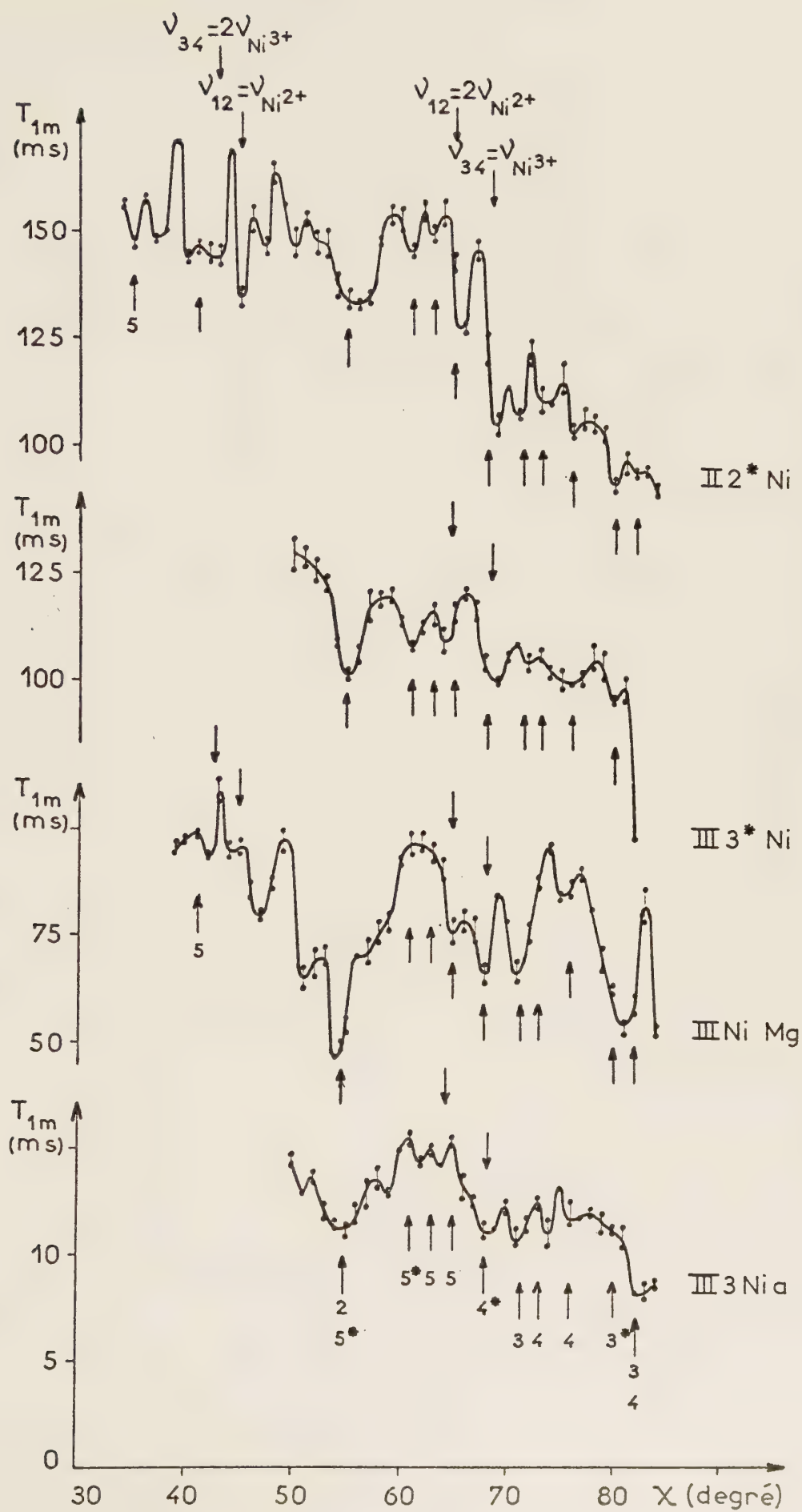


Figure A III_8

Transition 2_3 champ fort

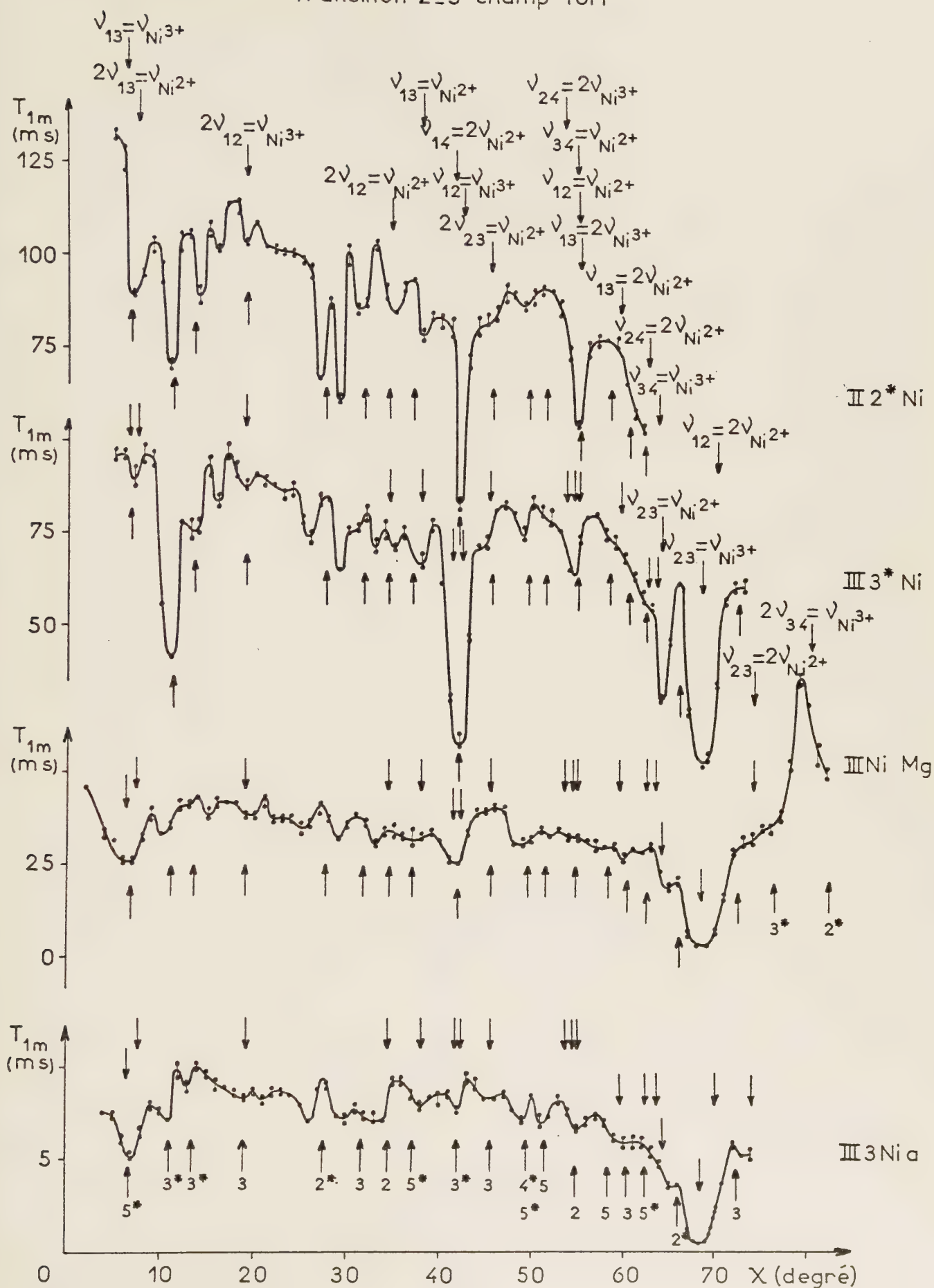


Figure A III_9

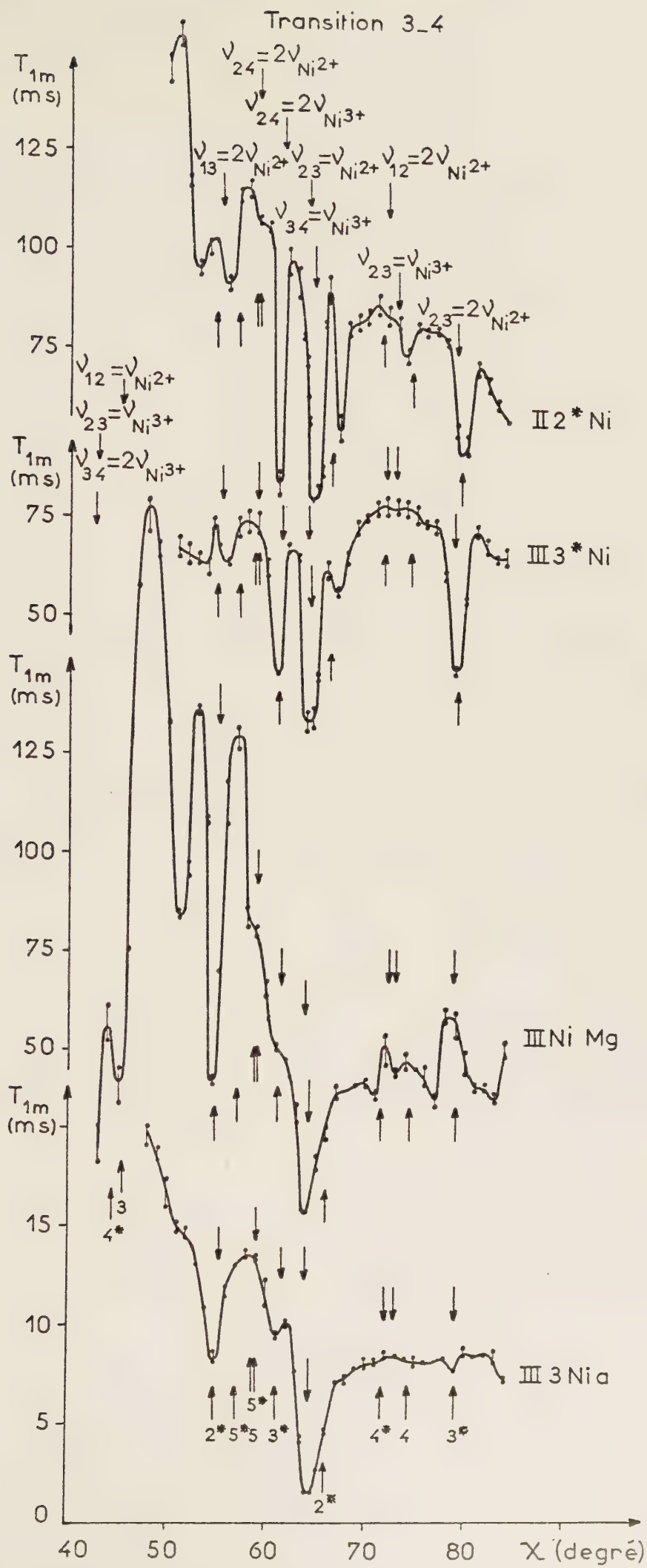


Figure A III_10

$\nu_m = \nu_{13}$ (GHz)	$\chi(\text{degré})$ $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	$\chi(\text{degré})$ $\nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	$\chi(\text{degré})$ $2\nu_{13} = \nu_{24}$
8,8	21	22 1/2	24 1/2
9,3	23	26 1/2	24 1/2
9,62	23 1/2	27	24 1/2

Table A III - 1

A 8,8 GHz, les deux processus étudiés correspondent à une valeur de χ voisine de 22° et ils peuvent avoir un léger effet sur T_{lm} , mais ils sont proches de $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$.

Dans le cas où la fréquence est 9,3 GHz, $\nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ entraîne une déformation évidente sur le bord du minimum dû à $2\nu_{13} = \nu_{24}$. Mais il est difficile de savoir si $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ donne lieu à un effet.

$$- \nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 29^\circ)$$

A 9,3 GHz, pour $\chi = 29^\circ$, il n'apparaît pas de diminution de T_{lm} (figure A III - 6). Mais on ne peut mesurer T_{lm} pour $\chi = 30^\circ$, aussi il n'est pas possible de dire si réellement ce mécanisme ne donne pas d'effet.

Conclusion

Pour la transition 1 - 3 champ fort, mis à part $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ étudié au chapitre III - 2, $\nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ entraîne un effet. Un des deux mécanismes, $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ ou $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ au moins, peut agir sur T_{lm} . Pour $2\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ nous ne pouvons conclure, car ils sont proches d'un minimum attribuable à un autre processus. Il en est de même pour $\nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$ qui

se produit à $\chi = 29^\circ$. (A $\chi = 30^\circ$, on ne peut plus observer la raie 1 - 3 champ fort à 9,3 GHz).

b - Transition 1 - 2

$$- 2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 17^\circ)$$

La transition 1 - 2 n'a pu être étudiée pour cette valeur de χ .

$$- \nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \text{ et } 2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 32^\circ), \quad 2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 34^\circ)$$

$$\text{et } \nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 35 \text{ } 1/2^\circ)$$

Dans tous les cas, les courbes $T_{\text{lm}}(\chi)$ de la figure A III - 7 présentent une déformation près du minimum dû à la CRR de Cr^{3+} avec Ni^{3+} ($\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$). Elle peut correspondre à $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et à $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$. Mais les rubis III 3 Ni a et III Ni Mg contiennent très peu d'ions Ni^{2+} et de plus, à 9,3 GHz, $2\nu_{12} = \nu_{34}$ a lieu pour $\chi = 31 \text{ } 1/2^\circ$.

La figure A III - 12 représente T_{lm} en fonction de χ , dans la région considérée, à 8,8 et 9,3 GHz pour la comparaison. Nous n'avons pas de résultats à 9,62 GHz.

La table A III - 2 indique, pour chaque fréquence, les valeurs de χ pour tous les mécanismes.

$\nu_m = \nu_{12}$ (GHz)	χ (degré) $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $\nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $2\nu_{12} = \nu_{34}$
8,8	28	30 1/4	32	32 1/2	31
9,3	32	32	34	35 1/2	31 1/2
9,62	34 1/2	32 3/4	37	36	31 3/4

Table A III-2

Transition 1-3 champ fort

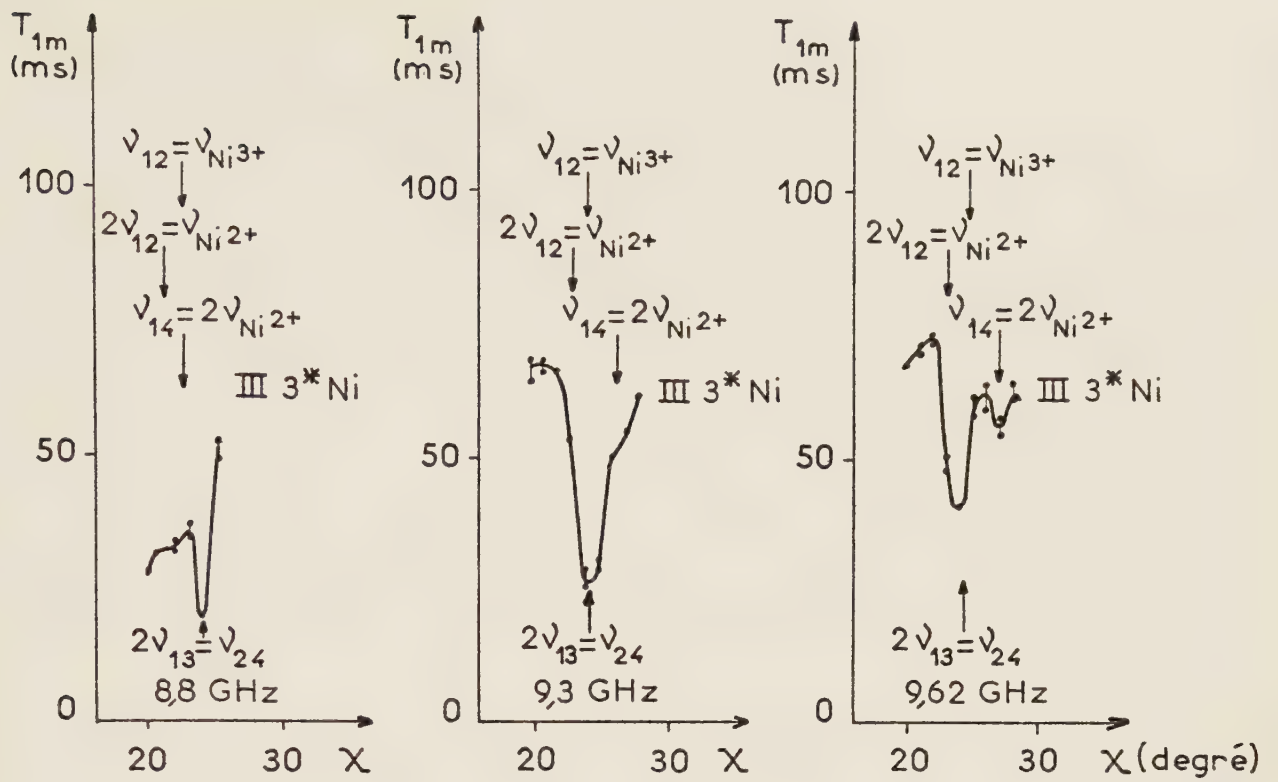


Figure A III.11

Transition 1-2

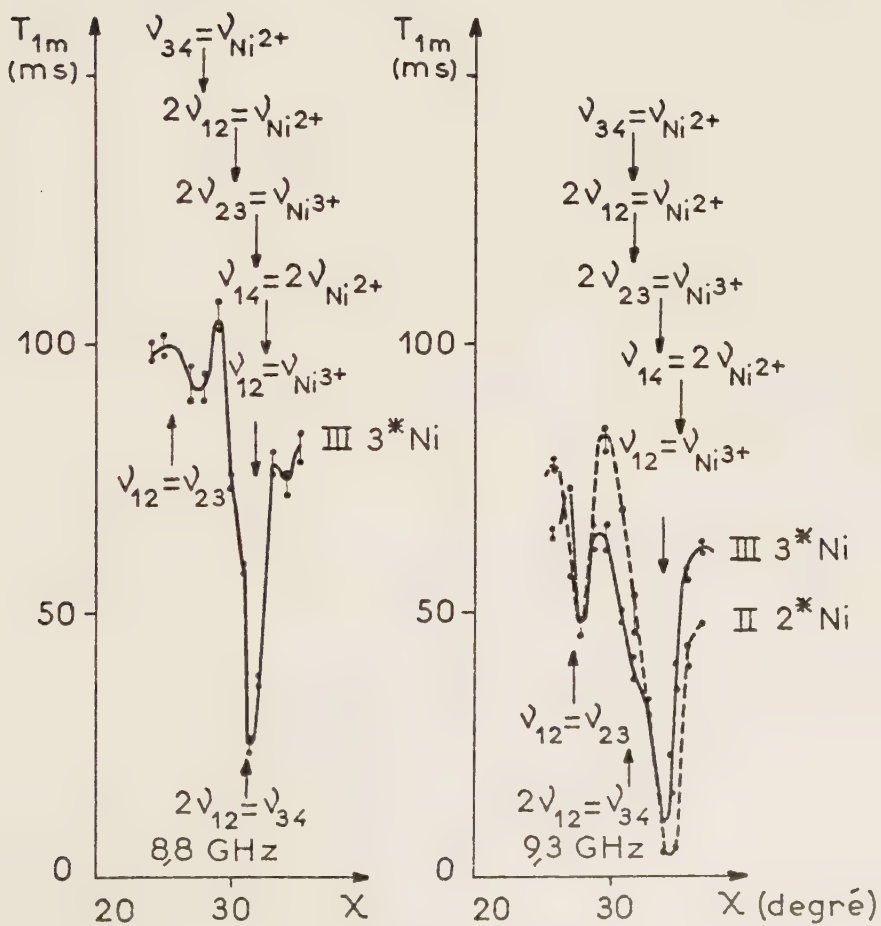


Figure A III.12

A 8,8 GHz, une déformation de la courbe entre $\chi = 30^\circ$ et $\chi = 31^\circ$ peut être due à $2\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et à $2\nu_{12} = \nu_{34}$ et le minimum observé pour $\chi = 27\ 1/2^\circ$ peut être attribué soit à $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ soit à $\nu_{12} = \nu_{23}$. Cependant, l'effet de la CRMS est vraisemblablement le plus important. A 9,3 GHz, l'échantillon III 3Ni a présente la déformation la plus marquée, bien qu'il contienne peu d'ions Ni^{2+} . Ainsi les deux processus faisant intervenir Ni^{2+} ne semblent pas donner d'effet.

A 9,3 GHz, $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $\nu_{14} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ sont dans la région de la CRR de Ni^{3+} avec la fréquence de la transition 1 - 2. La situation est la même à 8,8 GHz (figure A III - 12), aussi nous ne pouvons conclure.

$$- \nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 38^\circ) \text{ et } 2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 39^\circ)$$

Ces deux mécanismes sont proches de $2\nu_{12} = \nu_{24}$ qui se traduit généralement par un minimum marqué pour $\chi = 39^\circ$. Dans le domaine de fréquence étudié, ils se produisent toujours à environ un degré d'écart de la CRMS (table A III - 3). Aussi il n'est pas possible de dire si ces processus affectent T_{1m} .

$\nu_m = \nu_{12}$ (GHz)	χ (degré) $\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $2\nu_{12} = \nu_{24}$
8,8	37 1/2	39	37
9,3	38	39	39
9,62	38 1/4	39	40

Table A III-3

$$- \nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 46\ 1/2^\circ) \text{ et } 2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 47^\circ)$$

Un mécanisme de cross relaxation harmonique à trois spins de Cr^{3+} , $\nu_{12} = 2\nu_{23}$, se produit pour la même orientation. Aucun effet n'est observé

près de $\chi = 46 \frac{1}{2}^\circ$ à 9,3 GHz, excepté pour le cristal II 2^*Ni (figure A III - 7).

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 55 \frac{1}{4}^\circ), \nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 55 \frac{3}{4}^\circ), \\
 \hline
 \nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 58^\circ) \text{ et } \nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 59 \frac{3}{4}^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

La table A III - 4 donne les valeurs de χ pour ces processus et pour celui de CRMS, $\nu_{12} = \nu_{34}$, à 8,8, 9,3 et 9,62 GHz.

$\nu_m = \nu_{12}$ (GHz)	χ (degré) $\nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{12} = \nu_{34}$
8,8	54 $\frac{3}{4}$	54 $\frac{3}{4}$	57	58 $\frac{3}{4}$	54 $\frac{3}{4}$
9,3	55 $\frac{1}{4}$	55 $\frac{3}{4}$	58	59 $\frac{3}{4}$	54 $\frac{3}{4}$
9,62	55 $\frac{1}{4}$	55 $\frac{3}{4}$	60 $\frac{1}{2}$	61	54 $\frac{3}{4}$

Table A III - 4

La figure A III - 13 représente T_{lm} en fonction de χ dans la région étudiée pour ces trois fréquences dans le rubis III 3^*Ni . Dans tous les cas, $\nu_{12} = \nu_{34}$ correspond au maximum de T_{lm} . L'égalité $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ semble donner lieu à un minimum de T_{lm} à 8,8 et 9,3 GHz (la courbe s'arrête pour $\chi = 60^\circ$, à 9,62 GHz). Pour les autres processus, il n'est pas facile de conclure.

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 66 \frac{3}{4}^\circ), \nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 67 \frac{1}{2}^\circ) \text{ et} \\
 \hline
 \nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 71^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

Ces mécanismes sont étudiés à 8,8, 9,3 et 10,5 GHz. Les valeurs correspondantes de χ sont indiquées dans la table A III - 5 et les courbes expérimentales sont tracées sur la figure A III - 14 pour le cristal III 3^*Ni .

Transition 1_2

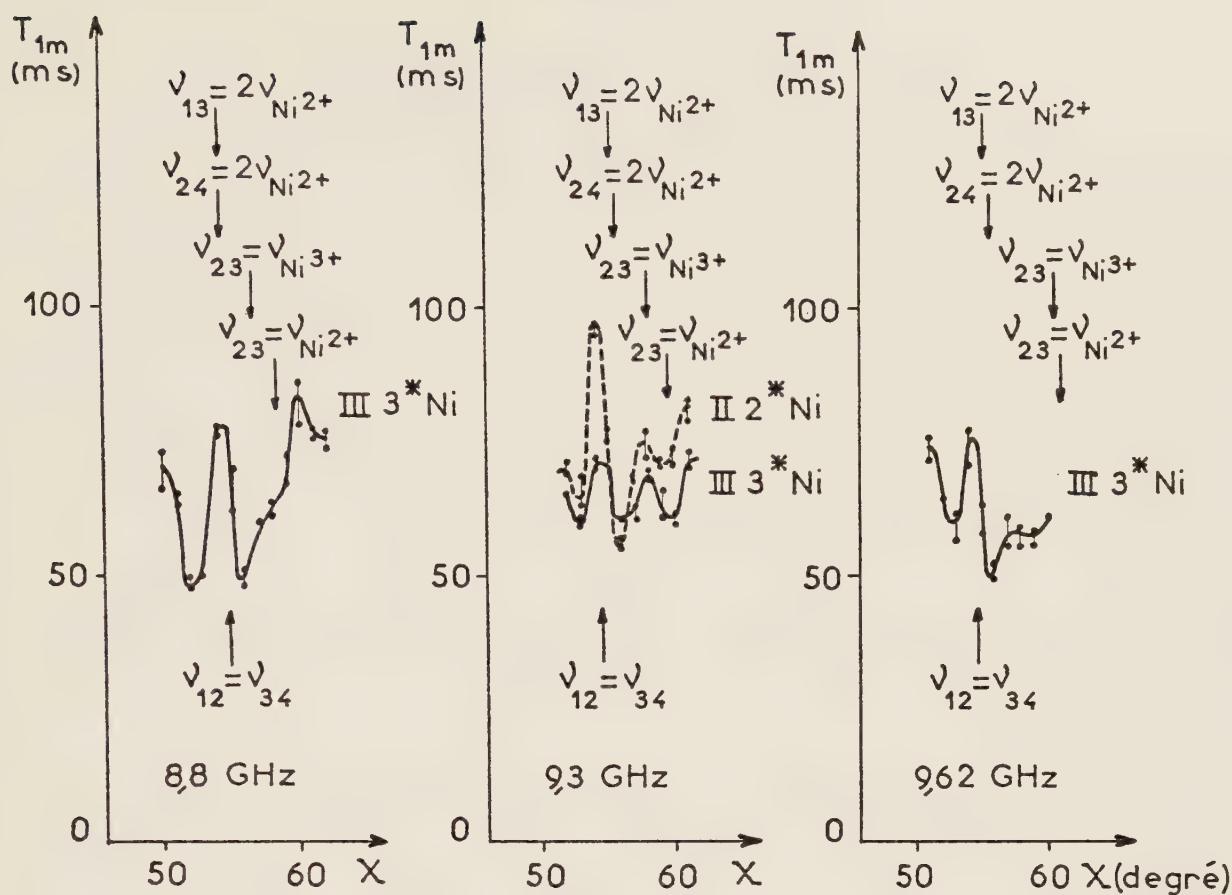


Figure A III_13

Transition 1_2

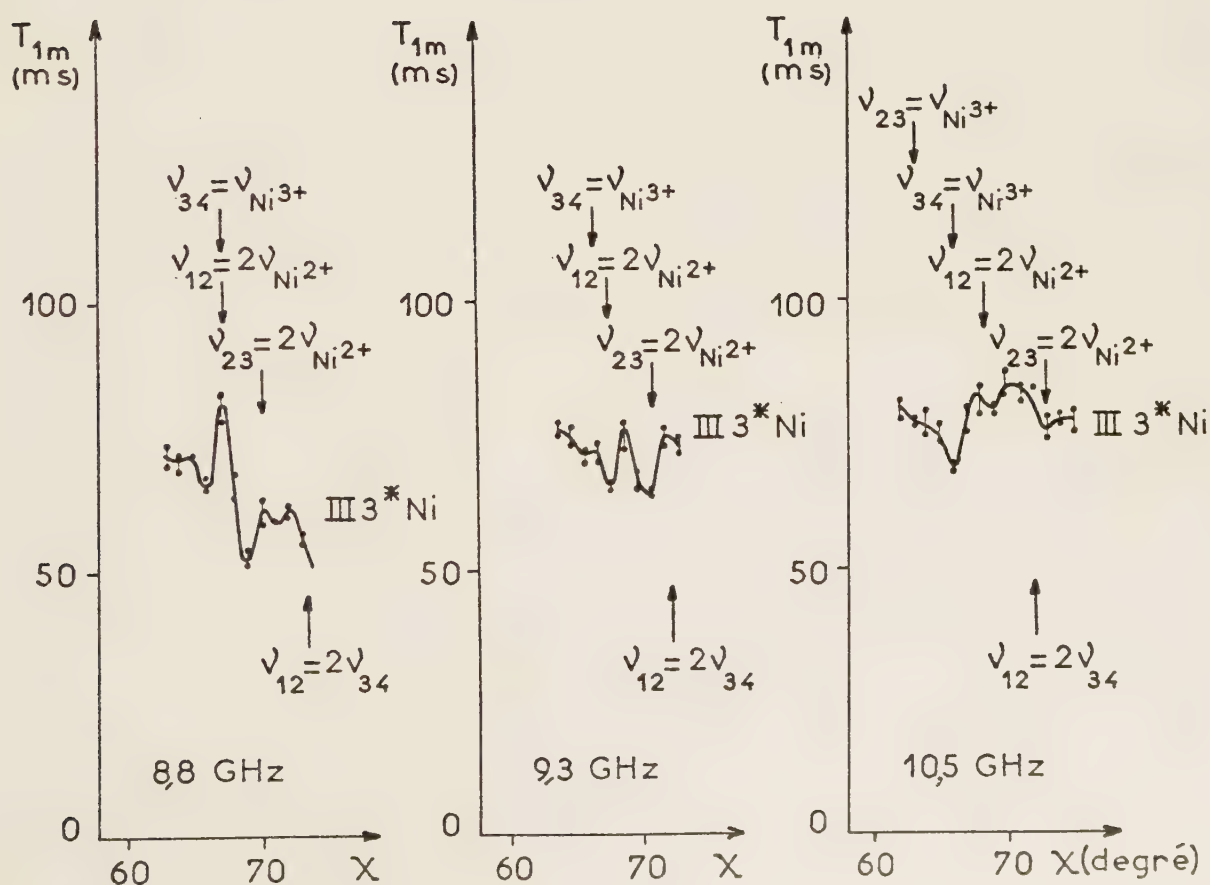


Figure A III_14

La cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , $\nu_{12} = 2\nu_{34}$ lorsque $\chi = 72 \text{ } 1/2^\circ$ à 9,3 GHz, est aussi considérée. Elle ne donne aucun effet dans les échantillons utilisés.

$\nu_m = \nu_{12}$ (GHz)	χ (degré) $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$	χ (degré) $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{12} = 2\nu_{34}$
8,8	67	67	70	73 1/2
9,3	66 3/4	67 1/2	71	72 1/2
10,5	66	68 1/4	73	72

Table A III - 5

A ces trois fréquences, un minimum est observé pour les trois processus relatifs à Ni^{3+} et à Ni^{2+} . De plus, une légère déformation de la courbe, à 10,5 GHz, correspond à $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ pour $\chi = 63 \text{ } 1/4^\circ$. Ce mécanisme semble aussi agir sur T_{1m} . Précédemment, lors de son étude à 8,8, 9,3 et 9,62 GHz, nous n'avions pu conclure.

$$- 2\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 79^\circ)$$

Le processus, $2\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$, apparait en même temps qu'un minimum large qui peut être attribué au croisement des raies 1 - 2 et 2 - 3 champ fort de Cr^{3+} (figure A III - 7).

Conclusion

Pour la transition 1 - 2, $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ semblent donner de petits minimums. Pour les autres processus à deux spins ($\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$) nous ne savons pas si un effet peut être vu.

Deux mécanismes à trois spins donnent lieu à un minimum. Ce sont $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $\nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$. Dans les autres cas, aucun effet n'est détecté ou nous ne pouvons pas nous prononcer.

c - Transition 2 - 3 champ faible

$$- \nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 7^\circ)$$

Lorsque $\chi = 7^\circ$ la raie 2 - 3 champ faible n'est pas assez intense pour que nous puissions faire des mesures.

$$- \nu_{34} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 43^\circ) \text{ et } \nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 45^\circ)$$

La figure A III - 15 représente T_{lm} en fonction de χ dans la région où ces deux processus apparaissent à 9,3 GHz (échantillons II 2 * Ni et III Ni Mg) et 10,5 GHz (rubis III 3 * Ni).

A 10,5 GHz, ces mécanismes se produisent pour $\chi = 47^\circ$ ($\nu_{34} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}}$) et $\chi = 44^\circ$ ($\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$). Ces orientations sont en accord avec les valeurs expérimentales de χ déduites de la figure A III - 15.

$$- \nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} (\chi = 64 \text{ } 1/2^\circ) \text{ et } \nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} (\chi = 68 \text{ } 1/4^\circ)$$

A 9,3 GHz, $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ correspond à un minimum très net dans les cristaux II 2 * Ni et III 3 * Ni et $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ semble donner lieu à un effet pour les quatre rubis (II 2 * Ni, III 3 * Ni, III 3 Ni a, III Ni Mg) (figure A III - 8).

A 10,5 GHz, $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ se produit près de $\chi = 68^\circ$ et $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ a lieu pour $\chi = 64 \text{ } 1/2^\circ$. La figure A III - 16 montre les minimums pour ces orientations, à 9,3 et 10,5 GHz. A 9,3 GHz, la forme du minimum dû à $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ est altérée par le voisinage de la CRMS, $\nu_{12} = 2\nu_{34}$ pour $\chi = 71 \text{ } 1/2^\circ$. Mais ce minimum est très clair à 10,5 GHz, où il est distinct de celui dû à $\nu_{12} = 2\nu_{34}$.

Conclusion

Dans le cas de la transition 2 - 3 champ faible, tous les processus

Transition 2_3 champ faible

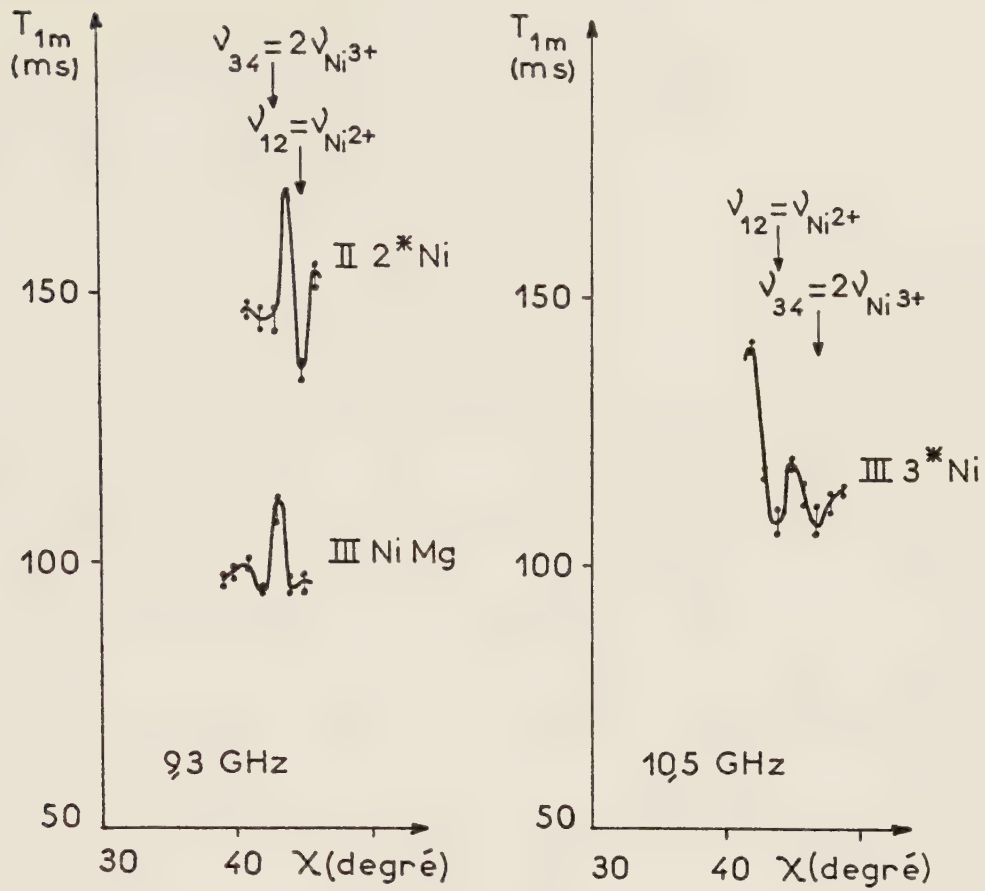


Figure A III_15

Transition 2_3 champ faible

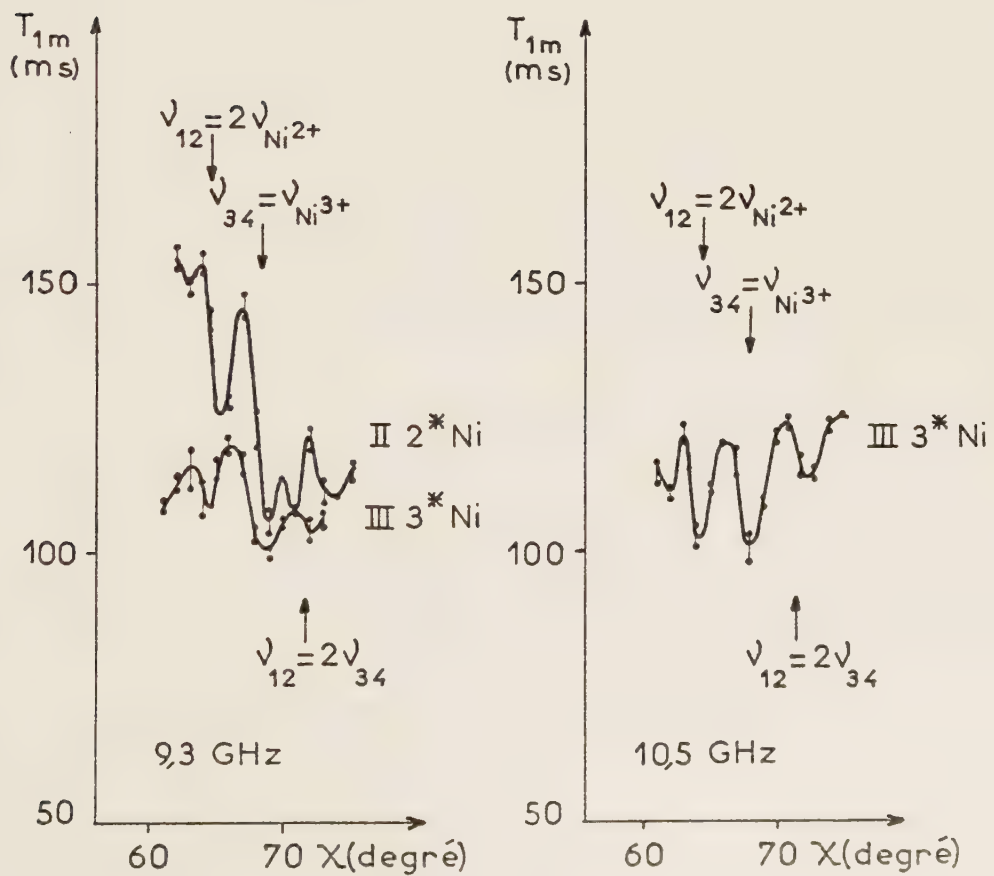


Figure A III_16

à deux et trois spins semblent provoquer un minimum de T_{lm} .

d - Transition 2 - 3 champ fort

$$- 2\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}} \quad (\chi = 19^\circ)$$

A 9,3 GHz, lorsque $\chi = 19^\circ$, un minimum est observé pour tous les échantillons sur la figure A III - 9. Mais à cette fréquence et pour cette orientation, on trouve $2\nu_{13} = \nu_{24}$. La table A III - 6 donne les valeurs de χ pour $2\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$ et $2\nu_{13} = \nu_{24}$ lorsque la fréquence varie. Elles ne sont pas très différentes de $\chi = 19^\circ$, dans tous les cas.

$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) $2\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$	χ (degré) $2\nu_{13} = \nu_{24}$
8,8	18 1/4	19 3/4
9,3	19	19
9,62	18 1/2	18 3/4

Table A III - 6

Il est difficile de conclure à l'un ou à l'autre des deux mécanismes. Toutefois les rubis purs ne présentent pas, pour $\chi = 19^\circ$, un minimum aussi net que celui observé dans le cas des rubis dopés au nickel.

$$- 2\nu_{12} = \nu_{Ni^{2+}} \quad (\chi = 34 \text{ } 1/2^\circ) \text{ et } \nu_{13} = \nu_{Ni^{2+}} \quad (\chi = 38^\circ)$$

La figure A III - 9 montre un minimum de T_{lm} pour ces deux orientations, en particulier pour les rubis II 2* Ni et III 3* Ni. Mais pour $\chi = 34 \text{ } 1/2^\circ$, on a $\nu_{13} = \nu_{34}$. Les valeurs de χ , pour chaque processus à 8,8, 9,3 et 9,62 GHz, sont indiquées dans la table A III - 7.

$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) $2\nu_{12} = \nu_{Ni^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{13} = \nu_{Ni^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{13} = \nu_{34}$
8,8	34	38	35
9,3	34 1/2	38	34 1/2
9,62	35	38	33 1/2

Table A III - 7

La figure A III - 17 représente les variations de T_{1m} dans cette région d'orientations pour chaque fréquence dans les cristaux II 2 * Ni ou III 3 * Ni. A $\nu_{13} = \nu_{Ni^{2+}}$ correspond un minimum dans les trois cas. Les processus, $2\nu_{12} = \nu_{Ni^{2+}}$ et $\nu_{13} = \nu_{34}$, doivent contribuer à l'effet observé à 9,3 GHz. A 8,8 GHz, leur séparation de un degré peut expliquer l'élargissement du minimum obtenu. Mais à 9,62 GHz, un minimum est noté seulement pour $\nu_{13} = \nu_{34}$ et $2\nu_{12} = \nu_{Ni^{2+}}$ ne semble pas donner d'effet.

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{14} = 2\nu_{Ni^{2+}} \quad (\chi = 41 \text{ } 1/2^\circ), \quad \nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}} \quad (\chi = 42 \text{ } 1/2^\circ) \text{ et} \\
 \hline
 2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}} \quad (\chi = 45 \text{ } 1/2^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

A 9,3 GHz, $\nu_{14} = 2\nu_{Ni^{2+}}$ et $\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$ se produisent sensiblement pour la même orientation que la cross relaxation harmonique de Cr^{3+} , $2\nu_{23} = \nu_{34}$ ($\chi = 42^\circ$), qui se traduit en général par un minimum très prononcé. La table A III-8 indique les valeurs de χ pour ce processus de CRMS, pour les deux mécanismes cités et pour $2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$ à 8,8, 9,3 et 9,62 GHz.

Quelques mesures sont effectuées à ces fréquences avec les échantillons II 2 * Ni ou III 3 * Ni. La dépendance angulaire de T_{1m} est reportée sur la figure A III - 18.

Transition 2_3 champ fort

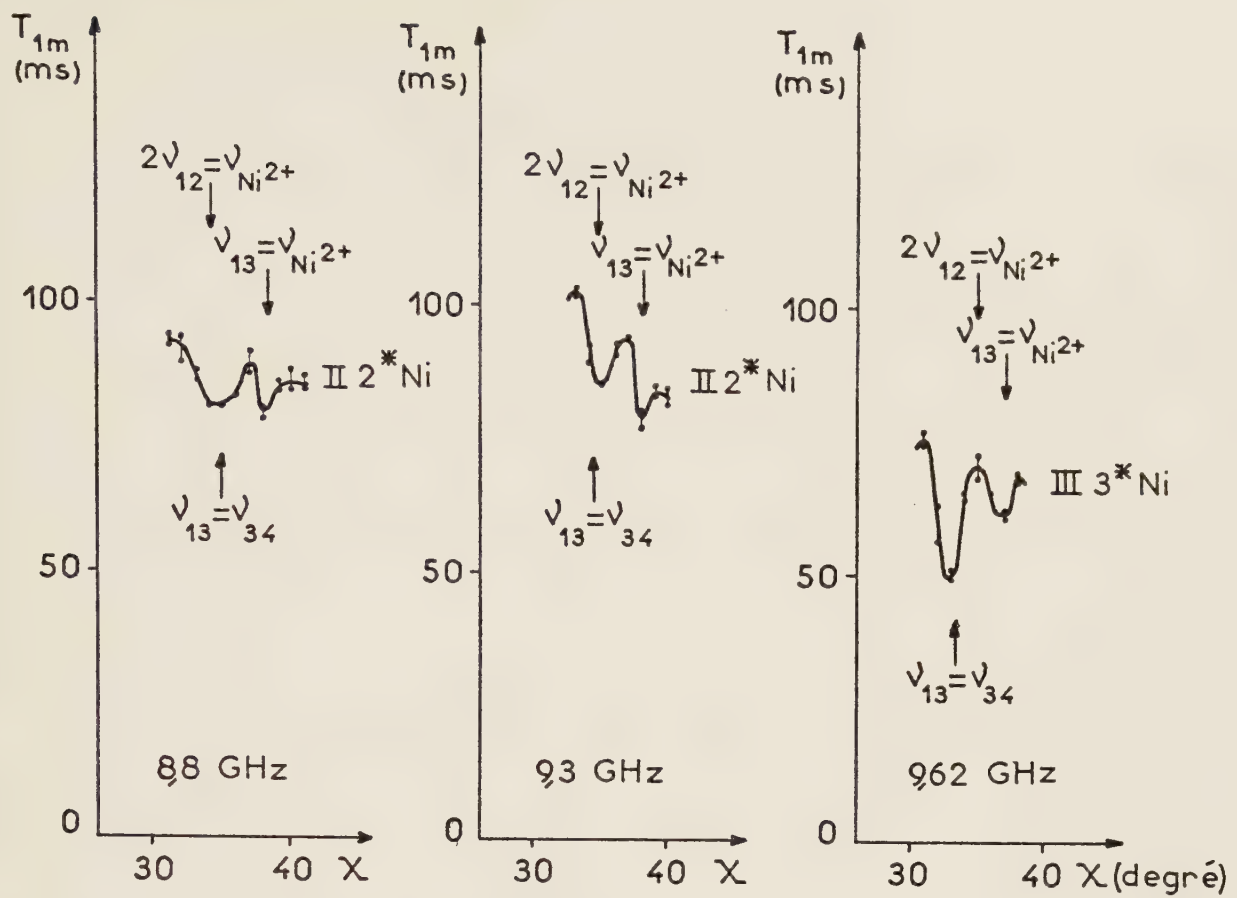


Figure A III_17

Transition 2_3 champ fort

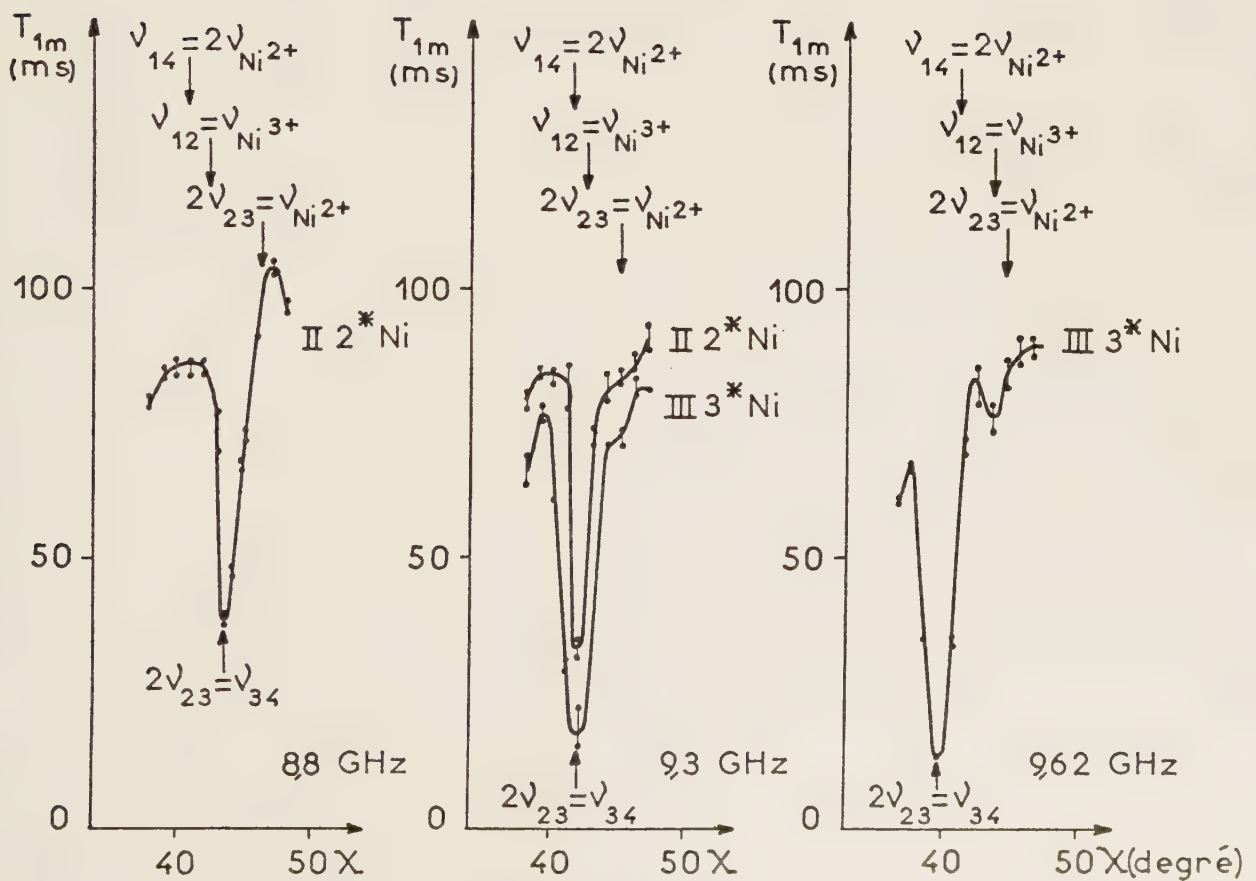


Figure A III_18

$\nu_m = \nu_{23}$ (GHz)	χ (degré) $\nu_{14} = 2\nu_{Ni^{2+}}$	χ (degré) $\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$	χ (degré) $2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$	χ (degré) $2\nu_{23} = \nu_{34}$
8,8	41	42 1/4	46 1/2	43 3/4
9,3	41 1/2	42 1/2	45 1/2	42
9,62	41 1/2	44	45	40

Table A III - 8

Pour l'échantillon le plus concentré (III 3^{*} Ni), à 9,3 GHz, $2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$ peut être la cause de la déformation observée sur le bord du minimum important dû à $2\nu_{23} = \nu_{34}$. A 8,8 GHz, pour le cristal II 2^{*} Ni, il est difficile de conclure si $\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$ ou $2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$ a un effet, et $\nu_{14} = 2\nu_{Ni^{2+}}$ n'entraîne pas de minimum. A 9,62 GHz, $\nu_{14} = 2\nu_{Ni^{2+}}$ est trop proche du mécanisme de CRMS pour qu'un effet éventuel soit détecté. A cette fréquence (comme à 9,3 GHz), $2\nu_{23} = \nu_{Ni^{2+}}$ peut donner lieu à un petit minimum pour le rubis III 3^{*} Ni (figure A III - 18), mais dans ce cas $\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$ est obtenu sensiblement pour la même orientation. Il n'est pas possible de savoir si $\nu_{12} = \nu_{Ni^{3+}}$ contribue ou ne contribue pas au minimum de faible amplitude observé.

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{13} = 2\nu_{Ni^{2+}} \quad (\chi = 59 \text{ } 1/2^\circ), \quad \nu_{24} = 2\nu_{Ni^{2+}} \quad (\chi = 62 \text{ } 1/2^\circ) \text{ et} \\
 \hline
 \nu_{34} = \nu_{Ni^{3+}} \quad (\chi = 63 \text{ } 1/2^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

Ces mécanismes peuvent avoir une influence sur T_{lm} , spécialement ceux où intervient Ni^{2+} , dans l'échantillon III 3^{*} Ni (figure A III - 9). Mais il est difficile de conclure, parce qu'ils se produisent juste lorsque T_{lm} diminue avant le minimum dû à la CRR de Ni^{2+} et de Ni^{3+} avec la fréquence de la transition étudiée.

$$- \nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 70^\circ) \quad \text{et} \quad \nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 74 \frac{1}{4}^\circ)$$

Ils apparaissent près du croisement de la raie 2 - 3 champ fort de Cr^{3+} avec la raie isotrope de Ni^{3+} .

$$- 2\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 80^\circ) \quad \text{et} \quad \nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 85 \frac{3}{4}^\circ)$$

Nous n'avons pas de résultats pour ces valeurs de χ , à l'exception du cristal III Ni Mg pour $\chi = 80^\circ$, mais dans ce cas un minimum correspondant à $\nu_{23} = \nu_{12}$ est amorcé. Aussi, nous ne pouvons savoir si $2\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ peut donner un effet.

Conclusion

Pour la transition 2 - 3 champ fort, compte tenu des mécanismes étudiés au chapitre III - 2, tous les processus tels que $\nu_{ij} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ semblent provoquer un petit effet. Dans le cas de Ni^{3+} , un seul donne lieu à un minimum très marqué ($\nu_{13} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$). Pour $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ et $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$, il est difficile de conclure car ils se produisent près d'autres minimums très nets. Dans le cas des processus à trois spins, nous trouvons seulement que $2\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ peut entraîner un minimum de faible amplitude. Plusieurs autres mécanismes ont lieu au voisinage des processus de CRMS et de CRR de Ni^{3+} ou de Ni^{2+} avec la fréquence de la transition étudiée.

e - Transition 3 - 4

$$- \nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 38^\circ)$$

Pour la transition 3 - 4, le temps de relaxation n'a pas été mesuré à $\chi = 38^\circ$.

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{34} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 42 \text{ } 3/4^\circ), \quad \nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 43^\circ) \text{ et} \\
 \hline
 \nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 45 \text{ } 1/2^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

Seul l'échantillon III Ni Mg est étudié pour ces orientations. Pour $\chi = 43^\circ$, un minimum peut se produire et expliquer les processus concernant Ni^{3+} . Mais les expériences sont effectuées pour des valeurs de χ supérieures ou égales à 43° , aussi nous ne pouvons savoir si T_{1m} pour $\chi = 42^\circ$ est plus grand que pour $\chi = 43^\circ$ (figure A III - 10).

La courbe $T_{1m}(\chi)$ tracée pour le cristal III Ni Mg présente un minimum, pour $\chi = 45^\circ$, qui peut correspondre à $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$. Mais à 9,3 GHz, deux mécanismes de CRMS existent aussi : $2\nu_{12} = \nu_{24}$ pour $\chi = 45 \text{ } 1/2^\circ$ et $\nu_{12} + \nu_{13} = 2\nu_{34}$ pour $\chi = 44 \text{ } 1/4^\circ$. Ils peuvent expliquer le minimum noté à $\chi = 45^\circ$ (la concentration en ions Ni^{2+} étant très petite dans le rubis III Ni Mg). A 10,5 GHz, $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ se trouve à $\chi = 48 \text{ } 1/2^\circ$ et un minimum est obtenu à cette orientation pour le cristal III 3* Ni (figure A III - 19). Parmi les échantillons étudiés sur la figure A III - 10, III 3* Ni est celui qui présente les plus grands effets attribuables à Ni^{2+} . Ainsi, $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ peut donner lieu à un minimum de T_{1m} .

$$\begin{array}{l}
 - \nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 55 \text{ } 1/4^\circ) \\
 \hline
 \end{array}$$

Ce processus est proche de $\nu_{12} = \nu_{34}$ ($\chi = 54 \text{ } 3/4^\circ$). Pour les rubis II 2* Ni et III 3* Ni (figure A III - 10), $\nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$, correspond à l'un des deux minimums qui sont observés de chaque côté du maximum dû à $\nu_{12} = \nu_{34}$. Aussi est-il difficile de savoir si le mécanisme envisagé a un effet.

Lorsque la fréquence varie, l'égalité $\nu_{13} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ a lieu pour $\chi = 57 \text{ } 3/4^\circ$ (9,62 GHz) et $\chi = 58 \text{ } 1/2^\circ$ (10,5 GHz). Un minimum très faible est observé pour $\chi = 58^\circ$ à 9,62 GHz, pour le rubis III 3* Ni. Mais à 10,5 GHz, $2\nu_{34} = \nu_{13}$ se trouve près du processus faisant intervenir Ni^{2+} .

$$- \nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 59^\circ)$$

La figure A III - 10 montre une déformation de la courbe, pour $\chi = 59^\circ$, avant le minimum dû à $2\nu_{34} = \nu_{13}$ ($\chi = 61^\circ$) pour l'échantillon II 2* Ni. Elle n'apparaît pas pour le cristal III 3* Ni. Pour cet angle, trois processus de CRMS peuvent aussi agir. Ils sont : $3\nu_{12} = 2\nu_{24}$, $4\nu_{23} = \nu_{14}$ et $\nu_{13} + \nu_{12} = 3\nu_{34}$. Ils mettent tous en jeu cinq spins et ne doivent pas donner d'effets importants. Cependant nous ne pouvons dire si le mécanisme, $\nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ a une influence sur T_{1m} .

$$- \nu_{24} = 2\nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 61 \frac{1}{2}^\circ)$$

Ce processus est très près de $2\nu_{34} = \nu_{13}$ qui se traduit par un minimum marqué à $\chi = 61^\circ$.

$$- \nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 64^\circ)$$

Le croisement de la raie 3 - 4 avec celle de Ni^{3+} est à $\chi = 64 \frac{1}{2}^\circ$. Les processus $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $\nu_{34} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ sont aussi distants de un demi degré à 8,8 et 9,62 GHz. Ainsi, le mécanisme relatif à Ni^{2+} coïncide avec la CRR de Ni^{3+} avec la fréquence de la transition étudiée.

$$- \nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 72^\circ) \text{ et } \nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}} \quad (\chi = 73^\circ)$$

Dans notre domaine d'étude, lorsque la fréquence varie, le mécanisme $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ se produit toujours pour $\chi = 72^\circ$, tandis que le processus $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ a lieu pour $\chi = 74^\circ$ à 9,62 GHz et pour $\chi = 75 \frac{1}{2}^\circ$ à 10,5 GHz.

La figure A III - 10 montre un minimum non loin de $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$ et $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ (dans la limite des erreurs), à 9,3 GHz pour deux rubis.

A 9,62 GHz, pour le cristal III 3* Ni, la courbe présente un

Transition 3-4

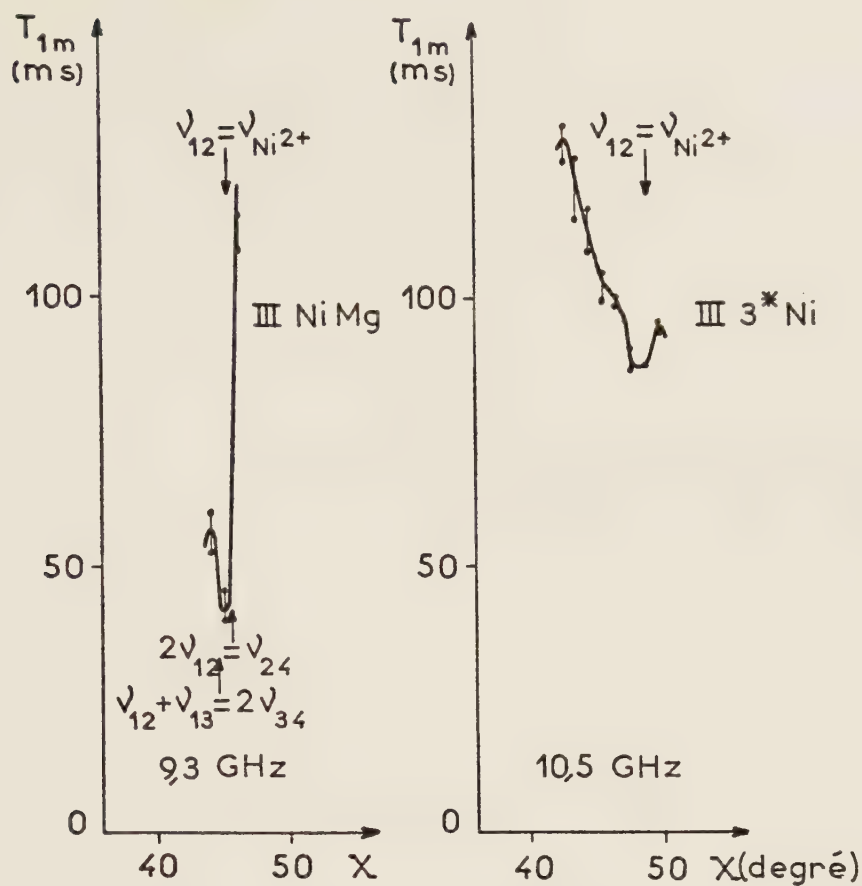


Figure A III - 19

Transition 3-4

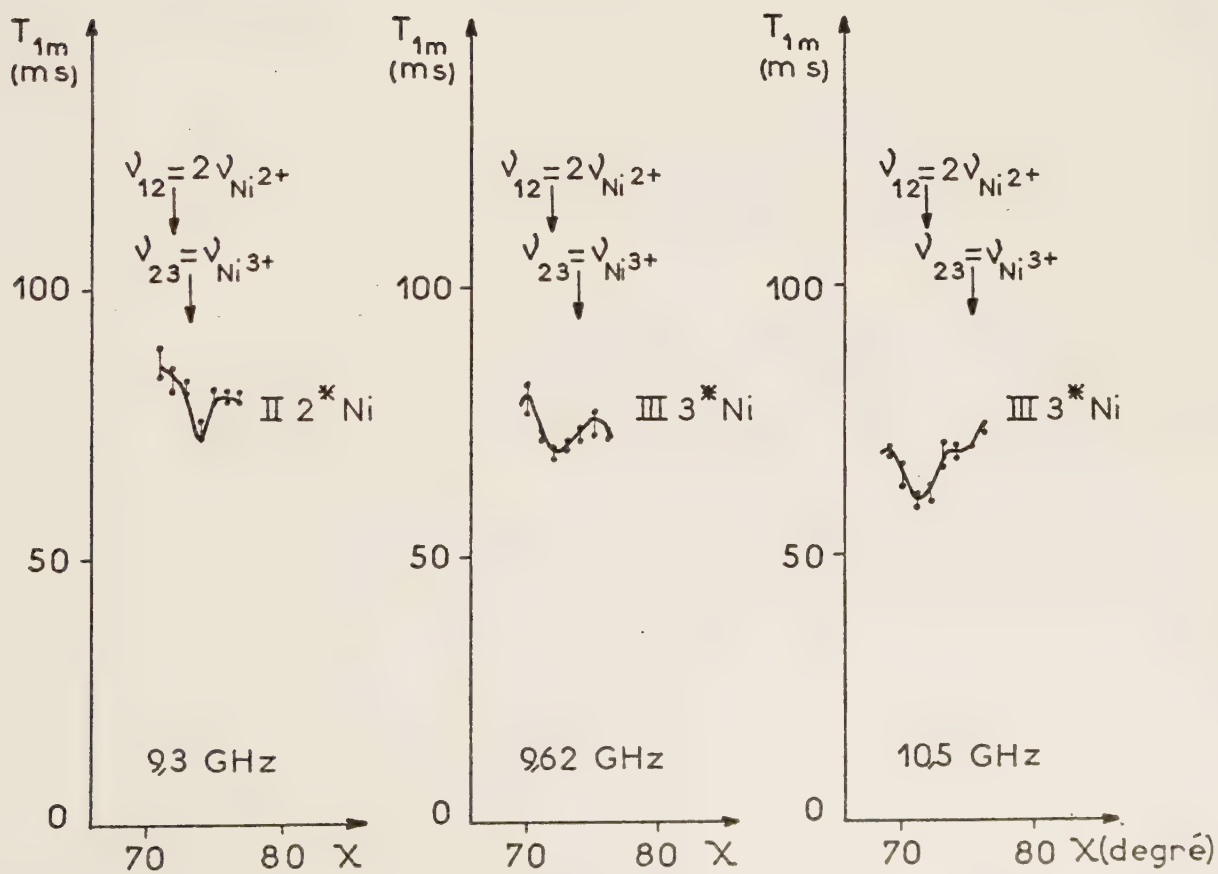


Figure A III - 20

minimum assez large qui peut s'expliquer par le fait que l'intervalle entre les deux mécanismes étudiés augmente quand ν_m croît (figure A III - 20). A 10,5 GHz, le minimum se divise en deux, en accord avec les valeurs de χ déterminées pour les deux processus (figure A III - 20).

$$-\nu_{23} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\chi = 79^\circ)$$

Pour $\chi = 79^\circ$, la figure A III - 10 présente des extremums (un minimum pour II 2^*Ni , III 3^*Ni et III 3Ni a) attribués au mécanisme de CRMS, $2\nu_{34} = \nu_{12}$.

Conclusion

Les mécanismes $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ ($\chi = 73^\circ$ à 9,3 GHz) et $\nu_{12} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ semblent donner lieu à un petit minimum. $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{3+}}$ ($\chi = 43^\circ$ à 9,3 GHz) est aussi susceptible d'entraîner un effet, mais nous n'avons pas assez de résultats expérimentaux pour dire s'il y a réellement un minimum correspondant à ce processus. $\nu_{23} = \nu_{\text{Ni}^{2+}}$ se produit en même temps que le minimum important dû à la CRR de Ni^{2+} avec la fréquence de la transition étudiée.

Un minimum de faible amplitude est détecté quand $\nu_{12} = 2\nu_{\text{Ni}^{2+}}$. Mais nous ne pouvons pas conclure pour les autres mécanismes à trois spins faisant intervenir Ni^{3+} et Ni^{2+} .

II - CRR DE V^{3+} OU DE V^{4+} AVEC UNE FREQUENCE DIFFERENTE DE CELLE DE LA TRANSITION ETUDIEE. PROCESSUS A TROIS SPINS FAISANT INTERVENIR Cr^{3+} ET V^{3+} OU V^{4+}

- 1 - Processus tels que $\nu_{ij} = \nu_{V^{3+}} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{V^{3+}}$ et $2\nu_{ij} = \nu_{V^{3+}}$ pour les transitions 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ fort et 3 - 4 (table A III - 9).
- 2 - Processus tels que $\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}} \neq \nu_m$, $\nu_{ij} = 2\nu_{V^{4+}}$ et $2\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}}$ pour les transitions 1 - 3 champ fort, 1 - 2, 2 - 3 champ faible et 3 - 4 (table A III - 10).

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{v^{3+}}$ $\neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{v^{3+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{v^{3+}}$
1 - 3 champ fort	7	ν_{34}	4 1/2	ν_{14}	0	$2\nu_{13}$
	16 1/2		11 3/4		7	
			16 1/2		12 1/2	
	28	ν_{12}	20 1/2		17	
	28 1/2		25			
	29		25 1/2		16 1/4	
			27	ν_{24}	17 1/4	
			27 3/4		18 1/4	$2\nu_{12}$
			28 1/2		19 1/2	
			29		20 3/4	
					22 1/4	
					23 3/4	
					25	
1 - 2	4	ν_{34}	20	ν_{14}	10	$2\nu_{23}$
	16 1/2		22 1/4		22	
	20 1/4		24 1/2		26 1/2	
	24 1/2		28		29	
	28		32		30 1/4	
	30 1/2		35 1/4			
	33		37 3/4		26	
	36 1/2		40 1/4		27	
					28	
	21	ν_{13}	36 1/2	ν_{24}	29	$2\nu_{12}$
	25 3/4		40		30	
	29		44		31 1/4	
	32 1/2		47 1/2		32 1/2	
	35		51		33 3/4	
	36 1/2		54 1/2			
	38 1/2		57 1/2			
	40 1/2		60 1/4			

.../.

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{V^{3+}}$ $\neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{V^{3+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{V^{3+}}$
1 - 2			47		42	
			48 1/4		43	
			49 3/4		44	
			51 1/4	ν_{13}	45	$2\nu_{23}$
			53		46	
			54 1/2		47	
			56 1/4		48 1/2	
			58		50	
			65 3/4			
			66 1/2			
			67 1/4			
			68 1/4	ν_{23}		
			69 1/4			
			70 1/2			
			71 1/2			
			72 1/2			
			59 1/2			
			60 3/4			
			62 1/2			
			63 1/2	ν_{12}		
			65 1/4			
			67			
			68 3/4			
			70 1/4			

./...

.../.

Transition	(degré) ^X	$v_{ij} = v_{V^{3+}} \neq v_m$	(degré) ^X	$v_{ij} = 2v_{V^{3+}}$	(degré) ^X	$2v_{ij} = v_{V^{3+}}$
2 - 3 champ fort			69 3/4 70 1/2 71 72 72 3/4 73 1/2 74 1/2 75 1/4	v_{23}		
3 - 4	30 1/2 33 36 38 41 1/2 45 48 52 51 55 57 59 61 63 64 1/2 66 1/4	v_{12} v_{23}	32 1/2 37 3/4 42 1/4 46 1/4 50 1/4 54 57 1/4 60 1/2 62 1/2 66 1/4 61 1/2 63 3/4 65 1/2 67 69 70 1/2 71 3/4 73 1/2	v_{13} v_{24} v_{12}		

./...

.../.

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{\nu^{3+}} \neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{\nu^{3+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{\nu^{3+}}$		
3 - 4			70 1/4	ν_{23}				
			71 1/4					
			72					
			73					
			73 3/4					
			74 3/4					
			75 3/4					
			77					
			75 3/4	ν_{34}				
			77					
			78					
			79					
			80 1/4					
			81					
			81 3/4					
			82 1/2					

Table A III - 9

Transition	χ (degré)	$v_{ij} = v_{V^{4+}}$ $\neq v_m$	χ (degré)	$v_{ij} = 2v_{V^{4+}}$	χ (degré)	$2v_{ij} = v_{V^{4+}}$
1 - 3 champ fort	11	v_{23}	23 1/2	v_{12}	17 1/2	$2v_{23}$
	12	v_{12}	24 1/4		19	
	13		25 1/4		21 1/2	
	13 1/2		26 1/4		23	
	14 1/4		27		26	
	15 1/4		27 1/2		27 1/2	
	16		28 1/4			
	16 3/4		29			
	18		13			
			15 1/2			
			18	v_{13}		
			20 1/4			
			22			
			23 3/4			
			25 1/4			
			26 1/2			
1 - 2	28 1/2	v_{23}	16	v_{13}		
	29 1/2		22 1/2			
	31		27			
	31 3/4			v_{34}		
	33		12			
	34		20			
	37			v_{23}		
	38 1/4		48 1/4			
	39 1/2		49 1/4			
	41		50 1/4			
	42		51			
	42 3/4		52			
			53			
			54			
			55			

.../.

Transition	χ (degré)	$\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}} \neq \nu_m$	χ (degré)	$\nu_{ij} = 2\nu_{V^{4+}}$	χ (degré)	$2\nu_{ij} = \nu_{V^{4+}}$
1 - 2			32 1/2 34 35 35 3/4 36 3/4 37 3/4 38 3/4 39 3/4	ν_{12}		
2 - 3 champ faible			14 18 21 1/2 25 28 30 1/2 33 35 1/2	ν_{12}		
3 - 4			29 31 34 32 49 54 56	ν_{13} ν_{23}		

Table A III - 10

